

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН  
ФАНО**

На правах рукописи

РОГАЧЕВ Александр Валерьевич

**МОНО- И ПОЛИЯДЕРНЫЕ СУЛЬФИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВАНАДИЯ,  
НИОБИЯ И ТАНТАЛА С N- И S-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
д.х.н., профессор  
Соколов Максим Наильевич

Новосибирск – 2015

Sunt bona, sunt quaedam mediocria, sunt mala plura  
quae legis hic: aliter non fit, Avite, liber.

*Marcus Valerius Martialis*

## Содержание

|                                                                     |       |
|---------------------------------------------------------------------|-------|
| Список сокращений.....                                              | 5 -   |
| Введение .....                                                      | 7 -   |
| Литературный обзор.....                                             | 12 -  |
| 1.1 Биядерные кластеры металлов пятой группы.....                   | 12 -  |
| 1.1.1 Биядерные комплексы ванадия.....                              | 13 -  |
| 1.1.2 Биядерные комплексы ниобия .....                              | 23 -  |
| 1.1.3 Биядерные комплексы тантала .....                             | 46 -  |
| 1.2 Трехъядерные кластеры металлов пятой группы .....               | 55 -  |
| 1.2.1 Треугольные комплексы ванадия .....                           | 55 -  |
| 1.2.2 Треугольные комплексы ниобия .....                            | 57 -  |
| 1.2.3 Треугольные комплексы тантала.....                            | 58 -  |
| 1.3 Четырехъядерные кластеры металлов пятой группы.....             | 58 -  |
| 1.3.1 Четырехъядерные комплексы ванадия .....                       | 58 -  |
| 1.3.2 Четырехъядерные комплексы ниобия.....                         | 60 -  |
| 1.3.3 Четырехъядерные комплексы тантала .....                       | 61 -  |
| 1.4 Пятиядерные кластеры металлов пятой группы.....                 | 62 -  |
| 1.4.1 Пятиядерные комплексы ванадия .....                           | 62 -  |
| 1.4.2 Пятиядерные комплексы ниобия.....                             | 63 -  |
| 1.5 Шестиядерные кластеры металлов пятой группы.....                | 63 -  |
| 1.5.1 Октаэдрические комплексы ванадия.....                         | 63 -  |
| 1.6 Амидные комплексы тантала с S-донорными лигандами .....         | 64 -  |
| Экспериментальная часть .....                                       | 71 -  |
| Результаты и обсуждение.....                                        | 87 -  |
| 3.1 Комплексы ниобия .....                                          | 87 -  |
| 3.1.1 Комплексы с S-донорными лигандами .....                       | 87 -  |
| 3.1.2 Комплексы с N-донорными лигандами.....                        | 96 -  |
| 3.1.3 Гетеролептические комплексы с N и S-донорными лигандами ..... | 108 - |

|                                                                                                                                                         |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 3.1.4 Аквакомплекс $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....                            | 108 - |
| 3.2 Получение новой полиморфной модификации $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$ и реакции неорганических кластерных полимеров с ионными жидкостями ..... | 110 - |
| 3.2.1 Высокотемпературные реакции .....                                                                                                                 | 110 - |
| 3.2.2 Взаимодействие с ионными жидкостями.....                                                                                                          | 113 - |
| 3.3 Комплексы ванадия .....                                                                                                                             | 119 - |
| 3.3.1 Реакции с $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$ .....                                                                                                  | 119 - |
| 3.3.2 Дитиофосфатные комплексы. ....                                                                                                                    | 121 - |
| 3.3.3 Бета-дикетонатные комплексы .....                                                                                                                 | 123 - |
| 3.4 Комплексы тантала.....                                                                                                                              | 127 - |
| 3.4.1 Реакции с серосодержащими агентами .....                                                                                                          | 127 - |
| 3.4.2 Реакции с пиразолом, расщепление сероуглерода.....                                                                                                | 130 - |
| 3.4.3 Реакция с дифенилфосфином .....                                                                                                                   | 132 - |
| Выводы .....                                                                                                                                            | 136 - |
| Заключение.....                                                                                                                                         | 137 - |
| Список литературы.....                                                                                                                                  | 138 - |

### Список сокращений:

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

EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

HOMO – высшая занятая молекулярная орбиталь

LUMO – низшая свободная молекулярная орбиталь

### Молекулы:

THF, ТГФ – тетрагидрофуран  $C_4H_8O$

ТНТ – тетрагидротиофен  $C_4H_8S$

ТНТР – тетрагидротиопиран  $C_5H_{10}S$

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

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

d<sup>i</sup>ppr – 1,3-бис(диизопропилфосфино)пропан  $C_{15}H_{34}P_2$

bipy – 2,2'-бипиридил  $C_{10}H_8N_2$

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

dcbpy – диметил-2,2'-дипиридил-4,4'-дикарбоксилат  $C_{14}H_{12}N_2O_4$

bnic – диметил-2,2'-диникотинат  $C_{14}H_{12}N_2O_4$

biquin – 2,2'-бихинолин  $C_{18}H_{12}N_2$

bcq – диметил-2,2'-дицинхонат  $C_{22}H_{16}N_2O_4$

phen – 1,10-фенантролин  $C_{12}H_8N_2$

Hpbz – 2-(2-пиридил)бензимидазол  $C_{12}H_9N_3$

bbz – 2,2'-дибензимидазол  $C_{14}H_{10}N_4$

### Анионные частицы:

acac – ацетилацетонат  $C_5H_7O_2^-$

hfac – гексафторацетилацетонат  $C_5HF_6O_2^-$

dpm – дипивалоилметанат  $C_{11}H_{19}O_2^-$

Pz – 3,5-диметилпиразолат  $C_5H_7N_2^-$

dmit – 4,5-димеркапто-2-тион-1,3-дитиолат  $C_3S_5^{2-}$

Cr – цикlopентадиенил  $C_5H_5^-$

Cr\* – пентаметилциклопентадиенил  $C_5Me_5^-$

Cr' – метилциклопентадиенил  $C_5H_4Me^-$

<sup>me</sup>dtc – диметилдитиокарбамат  $C_3H_6NS_2^-$

<sup>et</sup>dtc – диэтилдитиокарбамат  $C_5H_{10}NS_2^-$

<sup>ibu</sup>dtc – диизобутилдитиокарбамат  $C_9H_{18}NS_2^-$

<sup>et</sup>dtp – диэтилдитиофосфат  $C_4H_{10}O_2PS_2^-$

<sup>ipr</sup>dtp – диизопропилдитиофосфат  $C_6H_{14}O_2PS_2^-$

dtolf – ди(4-толил)формамидинат  $C_{15}H_{15}N_2^-$

edt – этилендитиолат  $C_2H_4S_2^{2-}$

**Катионные частицы:**

EMIm – 1-метил-3-этилимидазолий  $C_6H_{11}N_2^+$

BMIm – 1-метил-3-бутилимидазолий  $C_8H_{15}N_2^+$

PPN – бис(трифенилфосфораниден)аммоний  $C_{36}H_{30}NP_2^+$

## Введение

**Актуальность темы.** В 1964 году профессором Ф.А. Коттоном на основании структурных данных и модельных представлений о перекрывании d-орбиталей было обосновано существование связей металл–металл в полиядерных комплексах. Такие соединения получили название кластерных комплексов или просто кластеров. Развитие метода РСА показало, что группировки со связью металл–металл присутствуют во многих неорганических соединениях и комплексах, а последующее развитие синтетических методов позволило получить множество разнообразных кластеров для большинства d-металлов. Связывание металл–металл не описывается в рамках классической теории координационных соединений А. Вернера, поэтому описание свойств подобных комплексов потребовало создания теории химической связи на основе теории молекулярных орбиталей. В структуре кластерного комплекса выделяется ядро – прочный остов, состоящий из связанных атомов металла и мостиковых атомов неметаллов (галогенов, халькогенов и др.), и терминальные лиганды, которые дополняют координационную сферу атомов металла. Если кластерное ядро содержит халькогенидные лиганды, то такой кластер называется халькогенидным.

Серосодержащие кластерные комплексы являются катализаторами в крупнотоннажном процессе гидродесульфуризации нефти, а так же активными центрами металлоферментов: нитрогеназы ( $\{\text{Fe}_7\text{MoS}_8\}$ ,  $\{\text{Fe}_3\text{VS}_3\}$ ), гидрогеназы ( $\{\text{Fe}_2\text{S}_2\}$ ), ферредоксина ( $\{\text{Fe}_n\text{S}_4\}$  ( $n = 3,4$ )) и многих других, что вызывает интенсивное изучение этой области множеством научных групп по всему миру. Основное внимание исследователей было долгое время сосредоточено на сульфидных кластерах молибдена, а так же на кластерах поздних переходных металлов – рения, железа и платиновых металлов, в то время как химия кластеров ранних переходных металлов, таких как подгруппа ванадия, изучается гораздо менее интенсивно. Это связано с высокой оксофильностью металлов V группы, что затрудняет координацию халькогендонорных лигандов и делает комплексы этих металлов неустойчивыми к окислению и гидролизу на воздухе.

Данная работа выполнена в области синтетической и структурной неорганической химии биядерных сульфидных кластеров, а так же моноядерных серосодержащих комплексов ванадия, ниобия и тантала. Это направление представляет интерес в связи

с похожим строением кластерного ядра  $\{M_2(\mu-S_2)_2\}$  ( $M - V, Nb$ ) и активного центра фермента гидрогеназы бактерий рода *Clostridium*  $\{Fe_2S_2\}$ . Однако комплексы  $\{M_2S_4\}$  стабильны в твердой фазе в течение месяцев, в отличие от чрезвычайно неустойчивых на воздухе бактериальных ферментов, что делает их потенциальными модельными системами для изучения работы бактериальных гидрогеназ и понимания процессов, происходящих в активном центре ферментов.

Наличие восьми координационных мест позволяет получать гетеролептические (разнолигандные) комплексы с настраиваемыми свойствами. Известно, что комплексы благородных металлов, содержащие одновременно гетероциклический  $\pi$ -акцепторный и донорный лиганд, используются в качестве сенсibiliзирующих красителей солнечных ячеек. В этой связи комплексы  $\{M_2(\mu-S_2)_2\}$  ( $M - V, Nb$ ) предоставляют интригующую возможность комбинации в рамках одной молекулярной структуры как фрагменты гидрогеназ, так и фотосенсибилизаторов, что открывает новые возможности для разработки катализаторов фоторазложения воды.

Стоит отметить, что методики синтеза комплексов, содержащих кластерное ядро  $\{M_2S_4\}$ , разработаны недостаточно. В случае ванадия известно всего 6 структурно охарактеризованных примеров таких комплексов, в случае ниобия, до начала этой работы, 11, в случае же тантала примеров подобных комплексов нет. Способы получения комплексов разнятся для – в случае ванадия все комплексы получают восстановлением  $V^V$ , в случае ниобия исходным соединением для всех комплексов является тиогалогенид  $Nb^{IV}$ . Поэтому целью работы была разработка новых методов синтеза и исследование реакционной способности сульфидных моно- и полиядерных комплексов  $V, Nb$  и  $Ta$ .

Для этого были поставлены следующие задачи:

1. Разработка методик синтеза новых комплексов с ядром  $\{Nb_2S_4\}^{4+}$  и изучение их свойств.
2. Изучение взаимодействия моноядерных комплексов ванадия с гексаметилдисилтианом.
3. Изучение взаимодействия пентакис(диметиламида) тантала с сероуглеродом в различных условиях.
4. Изучение взаимодействия кластерных халькогалогенидных полимеров с ионной жидкостью  $EMImAlBr_4$ .

**Научная новизна.** В рамках проведенной работы получено 30 новых комплексных соединений с N- и S-донорными лигандами, 22 соединения охарактеризованы структурно. Разработаны методики получения кластерных комплексов ниобия с гетероциклическими N-донорными лигандами, лигандами – производными 1,1-дитиокислот, а так же смешаннолигандных комплексов на их основе, изучены их электрохимические и термические свойства. Разработан удобный способ получения тетратиованадатов щелочных металлов с количественным выходом. Изучено взаимодействие пропилата оксованадия (V) с гексаметилдисилтианом в присутствии различных бидентатных лигандов, найдено, что восстановление ванадия и сборка в биядерные комплексы определяются природой лигандов. Этот подход можно использовать для получения комплексов  $V^{III}$ . Изучено взаимодействие ионной жидкости на основе тетрабромоалюмината метилэтилимидазолия с рядом полимерных кластерных галогенидов и халькогалогенидов металлов 5 и 6 групп, показано, что халькогалогениды молибдена и вольфрама деполимеризуются с образованием устойчивых трехядерных кластеров, деполимеризация галогенидов и халькогалогенидов ниобия и тантала приводит к моноядерным комплексам или разложению до неустановленных некластерных продуктов. Изучены закономерности реакции пентакис(диметиламида) тантала с сероуглеродом в зависимости от присутствующих в реакционной смеси окислителей и восстановителей, установлено, что при проведении реакции без добавления восстановителя не происходит конденсации полиядерных структур, а при добавлении в систему дифенилфосфина был получен первый сульфидный кубановый кластер тантала  $[Ta_4S_4(S_2PPh_2)_6]$ . Найдены примеры реакции циклометаллирования с образованием трехчленного металлоцикла со связью Ta-C. Обнаружена реакция расщепления связи C=S в сероуглероде, при этом образуется новый лиганд скорпионатного типа – трис(пиразолил)метантиолат.

**Методология работы.** Данная работа выполнена в области синтетической и структурной неорганической химии. Основной частью работы является получение и выделение новых координационных соединений, выращивание их монокристаллов для РСА и приготовление образцов для аналитических процедур и изучения свойств. Для достоверной характеристики полученных соединений в работе используются следующие методы: рентгеноструктурный анализ (РСА), элементный анализ (CHN),

ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, электронная спектроскопия (УФ-вид), спектроскопия ЯМР в растворе на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ , масс-спектрометрия с ионизацией распылением в электрическом поле (ESI-MS), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX), циклическая вольтамперометрия (ЦВА).

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Разработка методов синтеза гомо- и гетеролигандных кластерных комплексов ниобия создает основу для получения материалов с заданными каталитическими (гомо- и гетерогенный катализ), оптическими и фотохимическими свойствами. Комплекс, показавший активность в качестве гетерогенных фотокатализаторов в процессе восстановления воды до водорода, можно использовать в качестве модели при разработке более эффективных каталитических систем. Комплексы, имеющие в своем составе гетероциклические лиганды, обладают способностью к обратимому ограничению мощности пропускаемого света. Количественные характеристики этого процесса коррелируют с электронной плотностью  $\pi$ -системы лиганда.

Предложен способ получения рентгеноаморфного гомогенного дисульфида ниобия при умеренных температурах разложением тиоксантогенатных комплексов. Этот способ снимает проблему неоднородности мелкодисперсного  $\text{NbS}_2$ , получаемого прямой реакцией простых веществ, который имеет широкую область гомогенности.

Новая методика получения треугольных кластеров молибдена и вольфрама из полимерных фаз в ионной жидкости позволяет существенно упростить получение комплексов с ядром  $\{\text{M}_3\text{Q}_7\}^{4+}$ , которые являются прекурсорами для получения комплексов молибдена и вольфрама с ядром  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}^{4+}$ , реакционная способность и каталитическая активность которых интенсивно изучается.

Разработанная методика быстрого получения недоступных тиованадатов щелочных металлов значительно облегчает синтетическую работу при исследовании различных сульфидных комплексов ванадия, позволяет получать растворы любых количеств  $\text{VS}_4^{3-}$  *in situ*, чем избавляет от необходимости длительного получения и дальнейшего хранения неустойчивого тиованадата аммония.

Кристаллические структуры соединений, полученные в данной работе, депонированы в Кембриджский банк структурных данных и общедоступны для мировой общественности.

**На защиту выносятся:**

- Методики синтеза гомо- и гетеролигандных комплексов ниобия, содержащих кластерное ядро  $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$ , данные о структуре и свойствах этих комплексов.
- Методики синтеза треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама с использованием ионной жидкости.
- Данные о комплексообразовании и окислительно-восстановительных процессах комплексов ванадия с бидентатными лигандами в системах с гексаметилдисилтианом.
- Методика получения тиованадатов натрия и калия с количественным выходом.
- Данные о реакциях присоединения и элиминирования диметиламидных лигандов и их производных в системах, содержащих амиды тантала и сероуглерод.
- Методика синтеза четырехядерного кластера  $[\text{Ta}_4\text{S}_4(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]$ .

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях: VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012» (Новосибирск, 2012), Second EuCheMC Inorganic Chemistry Conference (Иерусалим, 2013), Школа-конференция молодых учёных посвящённая памяти профессора С.В. Земскова «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2013), Международная конференция Molecular Complexity in Modern Chemistry (Москва, 2014), IV<sup>th</sup> International Workshop on Transition Metal Clusters (Новосибирск, 2014), XXVI Международная Чугаевская Конференция по Координационной Химии (Казань, 2014).

**Публикации.** Результаты работы опубликованы в семи статьях в отечественных и международных журналах и тезисах шести докладов.

**Личный вклад автора.** В диссертационную работу вошли результаты экспериментальных исследований, выполненных автором лично и совместно с соавторами. Анализ литературных данных по теме диссертации выполнен автором. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 157 страницах, включая 109 рисунков и 13 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (183 источника).

## Литературный обзор

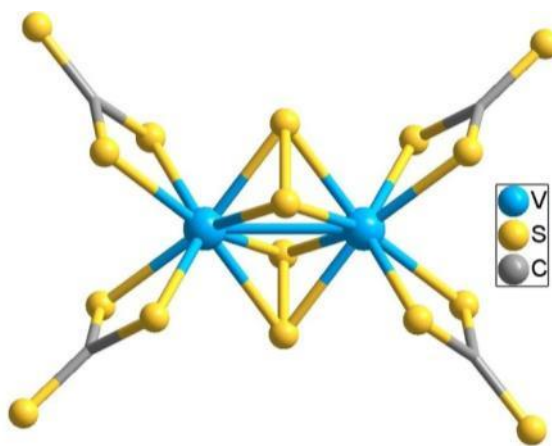
Литературный обзор посвящен гомометаллическим кластерным соединениям элементов пятой группы (Vb) с халькоген-донорными лигандами, а так же некоторым аспектам химии мооядерных комплексов тантала с амидными и S-донорными лигандами. Эта область координационной химии не нова, но изучена довольно поверхностно. Под халькогенами в этой работе подразумеваются элементы шестнадцатой (VIa) группы периодической системы: сера, селен, теллур; кислород не рассматривается в данном обзоре из-за принципиально отличающейся химии его соединений с выбранными металлами, О-донорные лиганды встречаются в этой работе лишь в качестве дополнительно декорирующих кластерный остов, соединения же со связью полоний–переходный металл вообще неизвестны. Стоит отметить, что подавляющее большинство освещаемых кластеров содержат серосодержащие лиганды, так примеров селено- и теллуросодержащих кластеров ванадия в пять раз меньше, чем серосодержащих, в химии же тантала и дубния структурно охарактеризованные селено- и теллуросодержащие кластеры отсутствуют совсем. Основным способом характеристики соединений является рентгеноструктурный анализ, кроме того применяется ИК, УФ и ЯМР спектроскопия, а так же элементный анализ, однако их роль весьма второстепенна. Несмотря на то, что каждый металл в группе имеет большое содержание изотопа с ненулевым спином ( $^{51}\text{V}$ :  $I=7/2$   $\omega=99.75\%$ ;  $^{93}\text{Nb}$ :  $I=9/2$  моноизотопен,  $^{181}\text{Ta}$ :  $I=7/2$  моноизотопен) использование метода ЯМР на ядрах металлов в кластерной химии ограничивается ядром  $^{51}\text{V}$ , первые примеры  $^{93}\text{Nb}$  ЯМР кластерных соединений описаны в настоящей работе.

### 1.1 Биядерные кластеры металлов пятой группы

Биядерные кластеры металлов пятой группы представлены небольшим топологическим разнообразием, в основном это комплексы металлов в степени окисления +4 (например  $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$ ,  $\{\text{Nb}_2\text{S}_3\}^{4+}$ ,  $\{\text{Nb}_2\text{S}_2\}^{4+}$ ,  $\{\text{V}_2\text{S}_4\}^{4+}$ ,  $\{\text{Cr}_2\text{V}_2\text{S}_2\}^{2+}$ ,  $\{\text{Ta}_2\text{Cl}_2\}^{6+}$ ). Кластеры металлов в низших степенях окисления более характерны для ванадия (например  $[\text{V}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{S}_2)_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}_2\text{V}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2)_2]$ ). Исследования же кластеров тантала весьма фрагментарны и не составляют цельной химической картины, в основном они велись в группе Ф.А. Коттона, которому принадлежит авторство подавляющего большинства статей по этой теме.

### 1.1.1 Биядерные комплексы ванадия

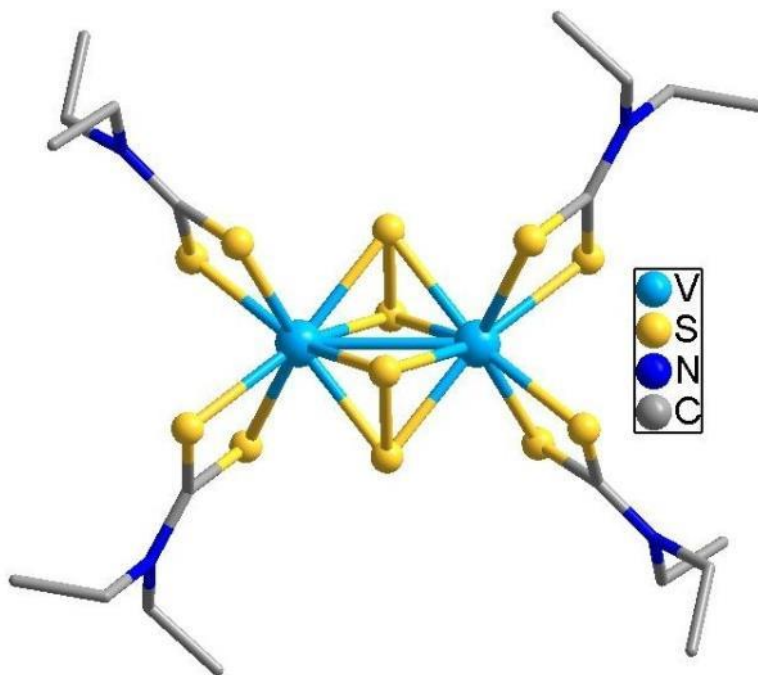
Комплексы, содержащие ядро  $\{V_2(\mu-S_2)_2\}^{4+}$ , стабилизируются исключительно серосодержащими лигандами. В природе этот фрагмент присутствует в минерале патроните – природном сульфиде ванадия (IV), где каждый атом ванадия соединен с четырьмя дисульфидными группами; в результате фрагменты  $\{V_2(\mu-S_2)_2\}^{4+}$  связываются в бесконечные цепочки [1, 2]. В молекулярных соединениях координационная сфера каждого атома ванадия дополняется двумя бидентатными лигандами. Поскольку фазы состава  $VS_2X_2$ , аналогичные  $NbS_2X_2$ , отсутствуют, для синтеза комплексов ванадия с фрагментом  $\{V_2(\mu-S_2)_2\}^{4+}$  используют различные подходы в зависимости от природы лигандов, исходя, как правило, из различных моноядерных комплексов ванадия. Например, тритиокарбонатный комплекс состава  $[V_2(\mu-S_2)_2(CS_3)_4]^{4-}$  (рис. 1) был синтезирован обработкой сероуглеродом комплекса  $[VS_2(S_2)(SPh)]^{2-}$  в ацетонитриле [3], в данном случае движущей силой реакции является образование бидентатного тритиокарбонатного лиганда из монодентатного сульфидного и молекулы сероуглерода, что можно интерпретировать как вариант реакции циклоприсоединения по связи  $M=S$ . В структуре этого комплекса каждый атом ванадия координирует два бидентатных лиганда  $CS_3^{2-}$ . Его алкилирование с помощью  $CH_3I$  приводит к образованию тиоксантогенатного комплекса состава  $[V_2S_4(S_2CSMe)_4]$ , который не был структурно охарактеризован.



**Рис. 1** Строение кластерного аниона  $[V_2S_4(CS_3)_4]^{4-}$

Реакцией дибензолванадия  $[V(\eta^6-C_6H_6)_2]$  с дитиоуксусной кислотой в толуоле был получен продукт состава  $[V_2S_4(S_2CCH_3)_4]$  [4]. Комплексы состава  $[V_2S_4(^{et}dte)_4]$  (рис. 2) и  $[V_2S_4(^{ibu}dte)_4]$  были получены реакцией  $[VS_4]^{3-}$  с соответствующими тиурамдисульфидами  $(R_2NCS_2)_2$  [5–7]. Дитиокарбаматные комплексы могут быть

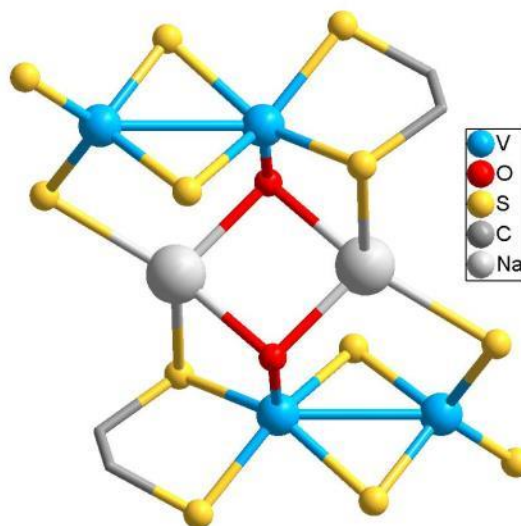
также получены обработкой  $[V_2S_4(S_2CSMe)_4]$  аминами или реакцией  $VO(S_2CNR_2)_3$  с сульфидом бора или сероводородом.



**Рис. 2** Строение кластера  $[V_2S_4(etdtc)_4]$

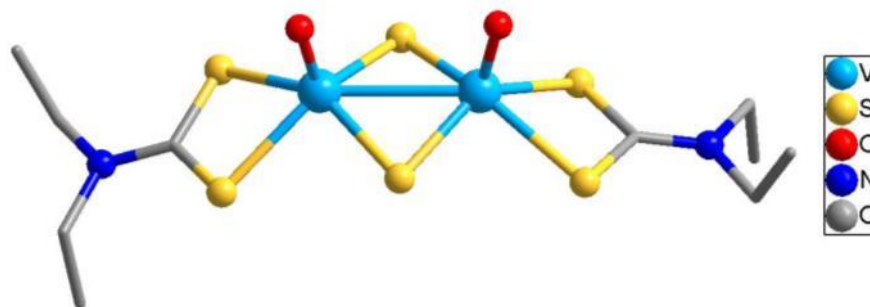
Ксантогенатные комплексы состава  $[V_2S_4(S_2COR)_4]$  были получены из  $VO(S_2COR)_3$  ( $R = Et, ^iPr$ ). Во всех этих соединениях расстояния металл–металл находятся в диапазоне 2,8-2,9 Å, что вкупе с диамагнетизмом свидетельствует о наличии одинарной связи между атомами ванадия (IV).

Ванадий может образовывать комплексы, которые можно описать как продукт координации тиованадата  $VS_4^{3-}$  к иону ванадила  $VO^{2+}$  или тиованадила  $VS^{2+}$ . Комплексы состава  $[V_2S_5(edt)]^{3-}$  и  $[V_2S_4O(edt)]^{3-}$  были получены реакцией  $VCl_3$ ,  $Na_2edt$ ,  $S_8$  и  $NEt_4Br$  в молярных соотношениях 1:2:5:2:1 в ацетонитриле с выходами 30% и 20% соответственно [6]. В структуре комплекса  $[V_2S_4O(edt)]^{3-}$  (рис. 3) пирамида  $VOS_4$ , образованная бидентатным  $edt$ ,  $O^{2-}$  и двумя  $\mu-S^{2-}$ , соединена по грани с тетраэдром  $VS_4$ . Электронная структура этого комплекса допускает перекрывание орбиталей тетраэдрически окруженного  $V^V$  и квадратно-пирамидального  $V^{IV}$  ( $V^{IV}-V^V = 2,98 \text{ Å}$ ).



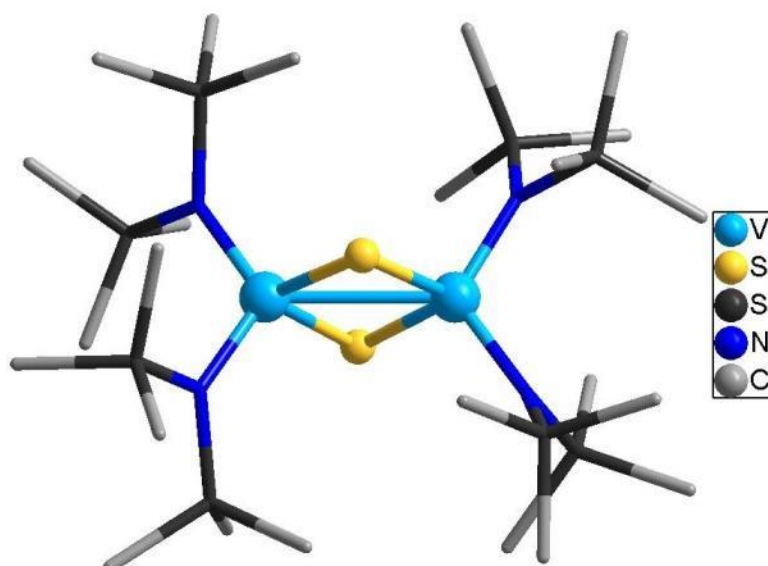
**Рис. 3** Строение димерного аниона  $\text{Na}_2[\text{V}_2\text{S}_4\text{O}(\text{edt})_2]^{4-}$

Комплекс  $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{Na}[\text{V}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{etd})_2]_2$ , полученный реакцией тиованадата аммония с  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Na}^{\text{etd}}$  и  $\text{Et}_4\text{NCl}$  в ацетонитриле, содержит фрагмент  $\{\text{V}_2(\mu\text{-S})_2(\text{O})_2\}$  ( $\text{V}-\text{V} = 2,82 \text{ \AA}$ ) (рис. 4) [8]. Структура фрагмента основана на двух ванадильных фрагментах, соединенных мостиковыми сульфидными лигандами, и аналогична строению изoeлектронных группировок  $\{\text{M}_2(\mu\text{-S})_2(\text{O})_2\}^{2+}$ , широко распространенных в химии молибдена и вольфрама.



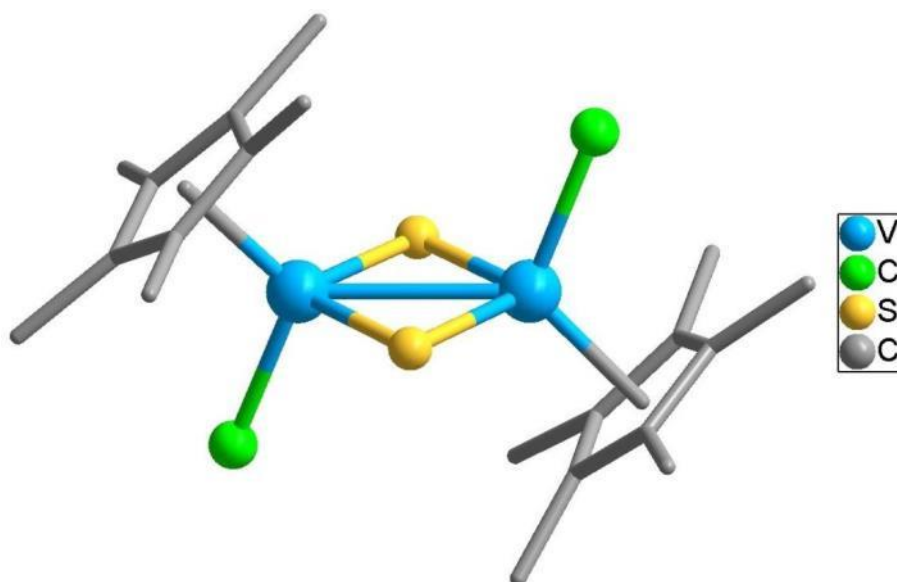
**Рис. 4** Строение аниона  $[\text{V}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{etd})_2]^{2-}$

Реакцией комплекса  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{VCl}(\text{THF})$  с серой в толуоле был получен продукт состава  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{V}_2(\mu\text{-S})_2$  (рис. 5), который был структурно охарактеризован ( $\text{V}-\text{V} = 2,89 \text{ \AA}$ ) [9].

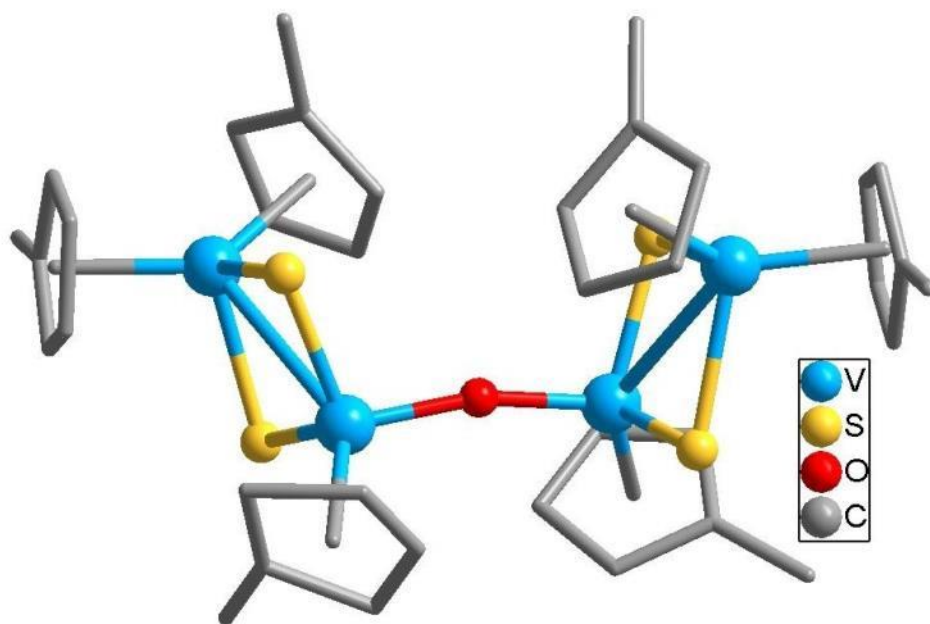


**Рис. 5** Строение комплекса  $[V_2S_2(N(SiMe_3)_2)_4]$

Комплекс состава  $[Cr^*_2V_2Cl_2(\mu-S)_2]$  получается из моноядерного комплекса  $Cr^*_2VCl$  кипячением в бензоле с избытком  $S_8$  в течение четырех дней [10]. С ним структурно связан комплекс  $[Cr'_3V_2Cl(\mu-S)_2]$  (рис. 6), который можно представить, формально заменив в структуре один хлоридный лиганд на  $Cr'$ , и его производный комплекс состава  $[Cr'_2V(\mu-S)_2VCr']_2(\mu-O)$  (рис. 7). Эти комплексы получают реакцией  $Cr'_2VCl_2$  с полученным *in situ*  $Na_2(MeAs)_mS_n$  в ТГФ [11, 12].



**Рис. 6** Строение комплекса  $[Cr^*_2V_2Cl_2(\mu-S)_2]$

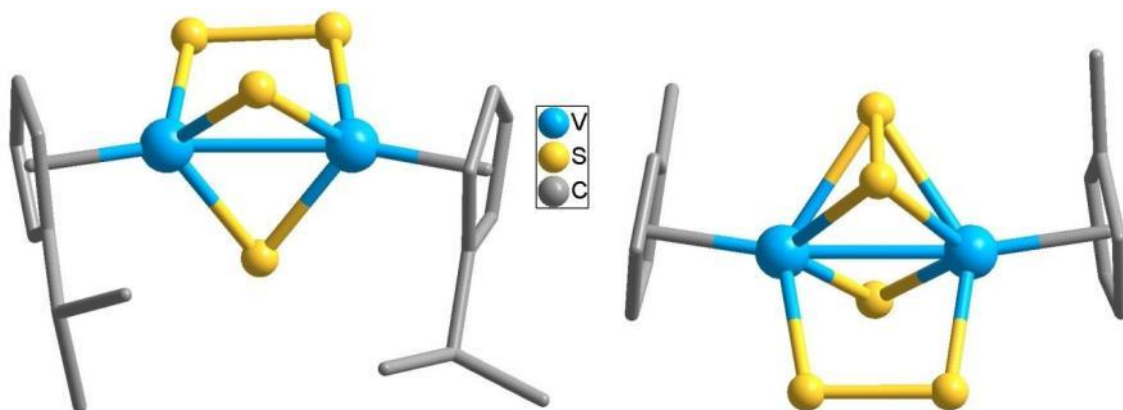


**Рис. 7** Строение комплекса  $[\text{Cr}'_2\text{V}(\mu\text{-S})_2\text{VCr}']_2(\mu\text{-O})$

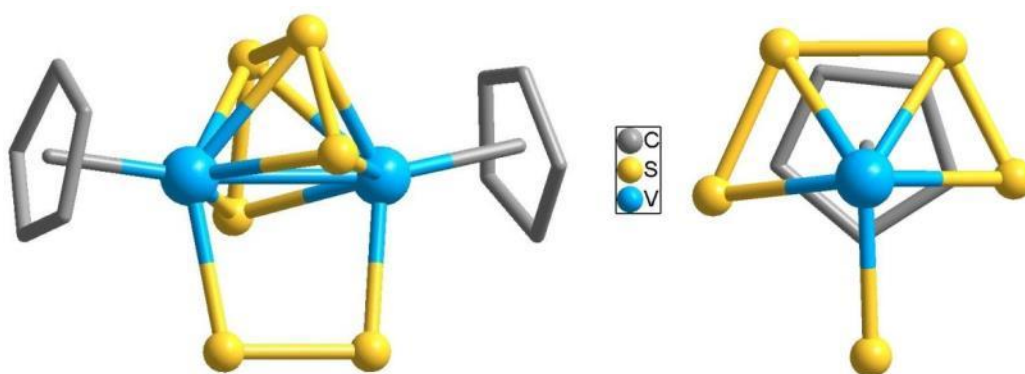
Комплексы состава  $\text{Cr}'_2\text{V}_2(\text{CO})_4(\text{S})_2$  и  $\text{Cr}_2\text{V}_2(\text{CO})_4(\text{S})_2$ , которые получают декарбонилированием соответствующих цикlopentadiенилкарбониллов в присутствии серы кипячением в толуоле или при интенсивном УФ-облучении в холодном ТГФ, были изучены с помощью ЯМР на ядре  $^{51}\text{V}$  и масс-спектрометрически, однако структурно не были охарактеризованы [13].

Известны комплексы, отвечающие формулам  $[\text{Cr}'_2\text{V}_2\text{S}_4]$ ,  $[\text{Cr}'_2\text{V}_2\text{S}_5]$  [14–16] и  $[\text{V}_2(\eta^5\text{-}^i\text{PrC}_5\text{H}_4)_2\text{S}_4]$  (рис. 8) [17]. Известны и другие производные  $[\text{V}_2\text{S}_4(\eta^5\text{-L})_2]$  с различными замещенными цикlopentadiенилами, однако структур для них получено не было.

Комплекс  $[\text{Cr}'_2\text{V}_2\text{S}_4]$  был получен десульфуриванием  $[\text{Cr}'_2\text{V}_2\text{S}_5]$  при помощи  $\text{Bu}_3\text{P}$ , сам же  $[\text{Cr}'_2\text{V}_2\text{S}_5]$  получают при кипячении  $[\text{Cr}'\text{VS}_5]$  в толуоле. Самый же богатый серой комплекс в этом ряду –  $[\text{Cr}_2\text{V}_2\text{S}_6]$  (рис. 9) – получается при кипячении  $[\text{Cr}_2\text{V}_2(\text{B}_2\text{H}_6)_2]$  в пара-ксилоле со стехиометрическим количеством серы, в нем атомы ванадия связаны  $\mu\text{-}\eta^1\text{-S}_2$  и  $\mu\text{-}\eta^4\text{-S}_4$  лигандами [18]. Кластерное ядро  $[\text{V}_2\text{S}_5]$  несет в себе три различных типа лигандов –  $\mu\text{-S}$ ,  $\mu\text{-}\eta^1\text{-S}_2$  и  $\mu\text{-}\eta^2\text{-S}_2$ , аналогичную структуру имеет и комплекс  $[\text{Cr}'_2\text{V}_2\text{Se}_5]$ . В кластерном ядре комплекса  $[\text{Cr}'_2\text{V}_2\text{S}_4]$  присутствуют  $\mu\text{-S}$  и  $\mu\text{-}\eta^1\text{-S}_2$ . Как видно из иллюстраций, связь  $\mu\text{-}\eta^1\text{-S}_2$  мостика параллельна связи металл–металл во всех комплексах.

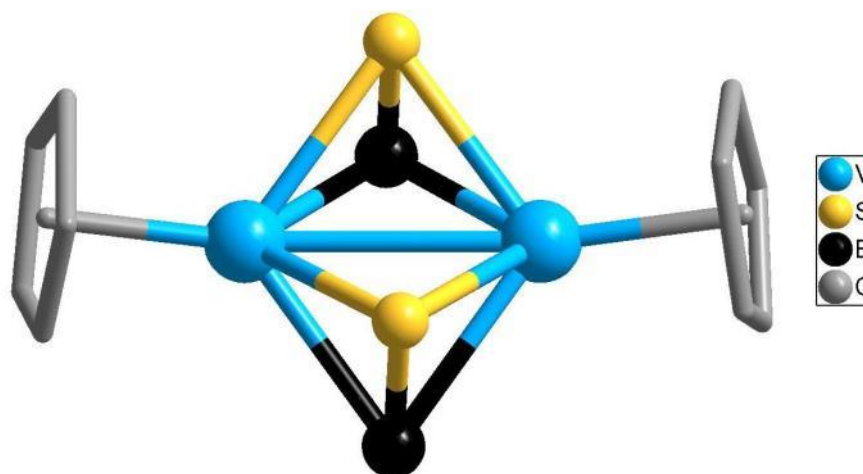


**Рис. 8** Строение комплексов  $[V_2(\eta^5\text{-iPrC}_5\text{H}_4)_2\text{S}_4]$  (слева) и  $[\text{Cr}'_2\text{V}_2\text{S}_5]$  (справа)



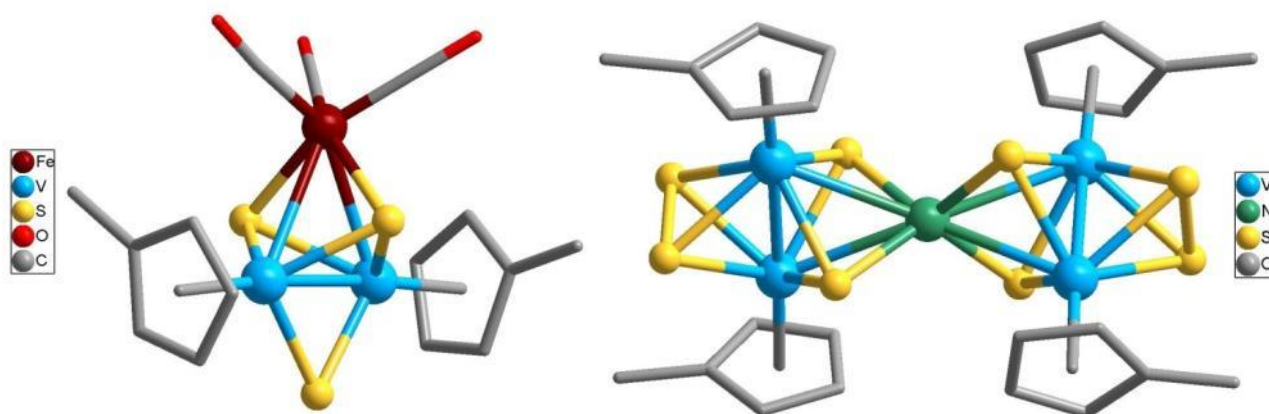
**Рис. 9** Строение комплекса  $[\text{Cr}_2\text{V}_2\text{S}_6]$  со стороны и вдоль связи металл–металл, цикlopентадиенильное кольцо удалено для наглядности

Реакция двухлористого ванадоцена с боргидридом лития при медленном нагревании от  $-70^\circ\text{C}$  до комнатной температуры приводит к неохарактеризованному нестабильному интермедиату синего цвета, который далее реагирует с дифенилдиселенидом, давая  $[\text{Cr}_2\text{V}_2\text{Se}(\mu\text{-PhSe})_2]$  и  $[\text{Cr}_2\text{V}_2(\mu\text{-B}_2\text{H}_6)_2]$  [19]. Тот же интермедиат разрушает 2-меркаптобензотиазол с образованием  $[\text{Cr}_2\text{V}_2(\text{BH}_3\text{S})_2]$  (рис. 10) [20]. А в реакции с дифенилдителлуридом образует  $[\text{Cr}_2\text{V}_2(\mu\text{-B}_2\text{H}_6)(\mu\text{-TeBH}_3)]$ ,  $[\text{Cr}_2\text{V}_2(\mu\text{-TeBH}\cdot\text{THF})(\mu\text{-PhTe})_2]$  и  $[\text{Cr}_2\text{V}_2(\mu\text{-B}_2\text{H}_6)_2]$ , для этих соединений не были получены данные РСА, однако применение ЯМР на  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{77}\text{Se}$  и  $^{51}\text{V}$ , а так же ESI-MS, позволяет с уверенностью приписать им формулы [21].



**Рис. 10** Строение комплекса  $[\text{Cr}_2\text{V}_2(\text{BH}_3\text{S})_2]$

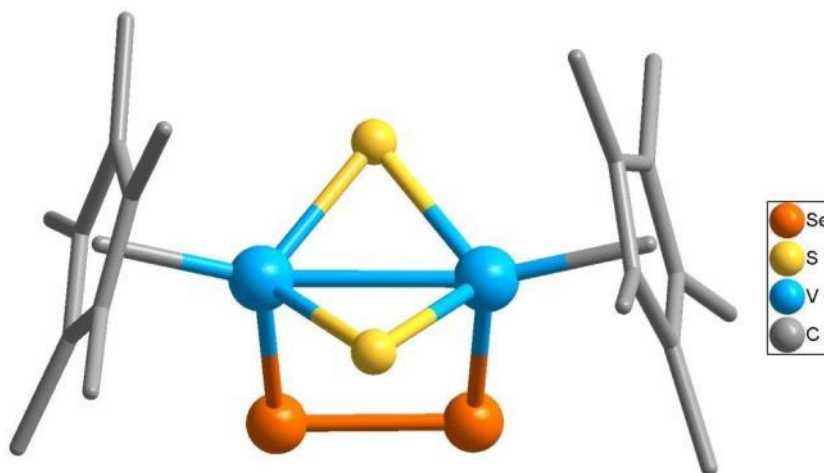
Кластер  $[\text{Cr}'_2\text{V}_2\text{S}_4]$  открыл новую область – получение гетерометаллических комплексов: реакция с  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$  приводит к  $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{V}_2\text{Cr}'_2\text{S}_3]$  (рис. 11), реакция с избытком  $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$  приводит к  $[\text{Cr}'_2\text{V}_2\text{Fe}_2(\text{NO})_2\text{S}_4]$  [22], аналогично из  $[\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  получается  $[\text{Cr}'_2\text{V}_2\text{Co}_2(\text{NO})_2\text{S}_4]$ . Также при помощи  $[\text{Cr}'_2\text{V}_2\text{S}_4]$  был получен широкий спектр гетерометаллических кластеров содержащих железо, кобальт, никель и иридий [23].



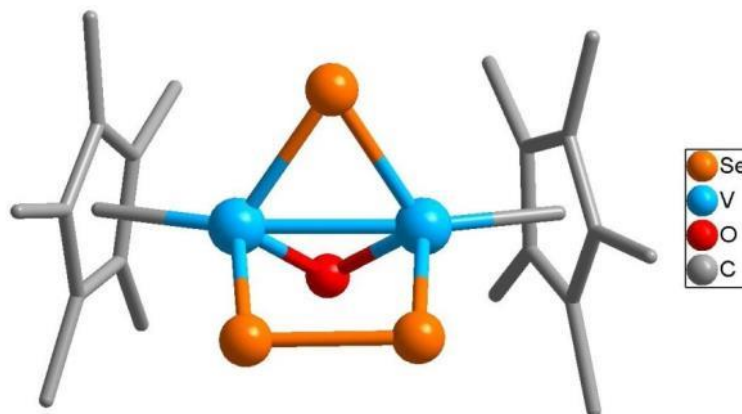
**Рис. 11** Строение комплексов  $[\text{V}_2\text{Cr}'_2\text{S}_3\text{Fe}(\text{CO})_3]$  и  $[\{\text{Cr}'_2\text{V}_2\text{S}_4\}_2\text{Ni}]$

Термо- и светоиндуцированное декарбонилирование  $[\text{Cr}^*\text{V}(\text{CO})_4]$  в присутствии элементарной серы или селена приводит к  $[\text{Cr}^*_2\text{V}_2\text{Q}_5]$  и  $[\text{Cr}^*_2\text{V}_2\text{Q}_4]$  в смеси с  $[\text{Cr}^*_2\text{V}_2\text{Q}_3\text{O}]$  и  $[\text{Cr}^*_2\text{V}_2\text{S}_4\text{O}]$  [24]. В результате отщепления халькогена от  $[\text{Cr}^*_2\text{V}_2\text{Q}_5]$  при помощи  $\text{Bu}_3\text{P}$  получается  $[\text{Cr}^*_2\text{V}_2\text{Q}_3]$  (Q – S, Se). Реакции  $[\text{Cr}^*_2\text{V}_2\text{Q}_4]$ ,  $[\text{Cr}^*_2\text{V}_2\text{Q}_3]$  и  $[\text{Cr}^*_2\text{V}_2(\text{CO})_4\text{S}_2]$  с полисульфидами или полиселенидами приводят к

смешаннохалькогенидным продуктам типа  $[\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{SeS}_n]$ ,  $[\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_n]$  ( $n=2-3$ ) (рис. 12–13) [25]. Все соединения интенсивно изучались методом ЯМР на ядре  $^{51}\text{V}$ .

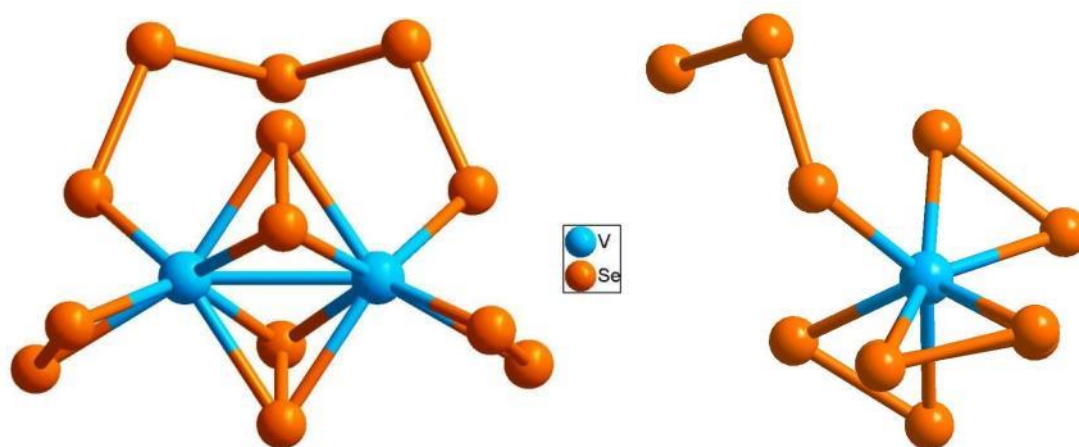


**Рис. 12** Строение комплекса  $[\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{S}_2\text{Se}_2]$



**Рис. 13** Строение комплекса  $[\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{OSe}_3]$

Восстановление ванадата аммония избытком бис(диметилоктилсилил)селенида в ацетонитриле в присутствии хлористого тетраэтиламмония приводит к образованию кластера  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{V}_2\text{Se}_{13}]$  (рис. 14), который содержит  $\mu\text{-}\eta^2\text{-Se}_2$  и терминальные  $\eta^2\text{-Se}_2$  лиганды, а так же протяженный  $\mu\text{-Se}_5$  лиганд, таким образом, его формула может быть записана в виде  $[\text{V}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-Se}_2)_2(\eta^2\text{-Se}_2)_2(\mu\text{-Se}_5)]^{2-}$  [26].



**Рис. 14** Строение аниона  $[V_2Se_{13}]^{2-}$  перпендикулярно и вдоль связи металл–металл

Реакция  $CrV(tBuN)(Me_3P)_2$  с селеном в пентане при комнатной температуре приводит к отрыву фосфиновых группировок в виде триметилфосфинселенида, металлоценовые же фрагменты собираются в кластер  $[Cr_2V_2Se_2(tBuN)_2]$  (рис. 15). При обработке одним эквивалентом триметилфосфина диселенидный мостик превращается в моноселенидный, но сам комплекс  $[Cr_2V_2Se(tBuN)_2]$  выделить в чистом виде не удастся, так как он всегда загрязнен следами триметилфосфинселенида, а при попытке возогнать примесь реакция идет в обратную сторону с выделением свободного триметилфосфина. Исследование реакции  $CrV(tBuN)(Me_3P)_2$  с одним эквивалентом селена показывает, что первой стадией является отщепление триметилфосфинового лиганда под действием селена, после чего происходит присоединение полученного фосфинселенида к комплексу и атака полученной частицей исходного комплекса, сопровождающаяся отщеплением триметилфосфиновых лигандов и димеризацией в  $[Cr_2V_2Se(tBuN)_2]$  (схема на рис. 16). Если моноселенидный комплекс обработать избытком фосфина, то образуется неохарактеризованная парамагнитная смесь вместо исходного  $CrV(tBuN)(Me_3P)_2$ , предполагается, что разложение идет через стадию незафиксированного « $Cr_2V_2(tBuN)_2$ ». При проведении реакции с избытком серы в горячем толуоле получается комплекс  $[Cr_2V_2S_5]$ , а в пентане при комнатной температуре – смесь  $[Cr_2V_2S_5]$  и  $[Cr_2V_2S_4]$  изоструктурных вышеописанным с  $Cr^*$ . Аналогично диселенидному образуется и дителлуридный кластер  $[Cr_2V_2Te_2(tBuN)_2]$ , который под действием селена в горячем толуоле превращается в диселенидный, эти комплексы и процессы изучались не только ЯМР на ядрах  $^1H$  и  $^{13}C$ , но и на  $^{51}V$ . Реакция исходного

комплекса с пентасульфидом или пентаселенидом натрия в ТГФ при комнатной температуре приводит к  $[\text{Cp}_2\text{V}_2\text{Q}_5]$ , где Q – S или Se соответственно. Если проводить реакцию похожего имидного комплекса  $\text{CpV}(\text{ArN})(\text{Me}_3\text{P})_2$  (Ar – 2,6 диизопропилфенил) с халькогенами, получаются мооядерные комплексы  $\text{CpVQ}(\text{ArN})(\text{Me}_3\text{P})$  во всех трех случаях [27, 28].

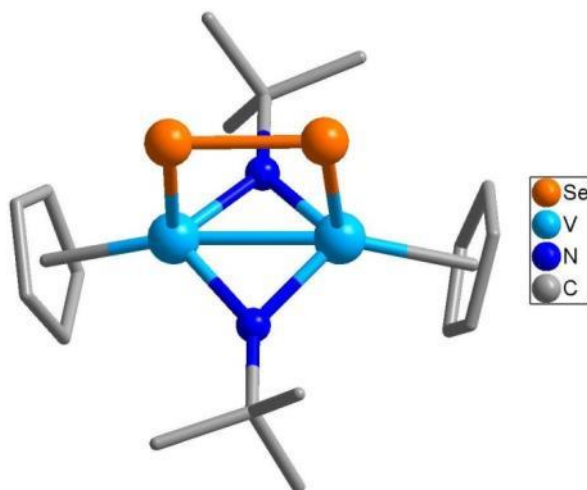


Рис. 15 Структура комплекса  $[\text{Cp}_2\text{V}_2\text{Se}_2(\text{tBuN})_2]$

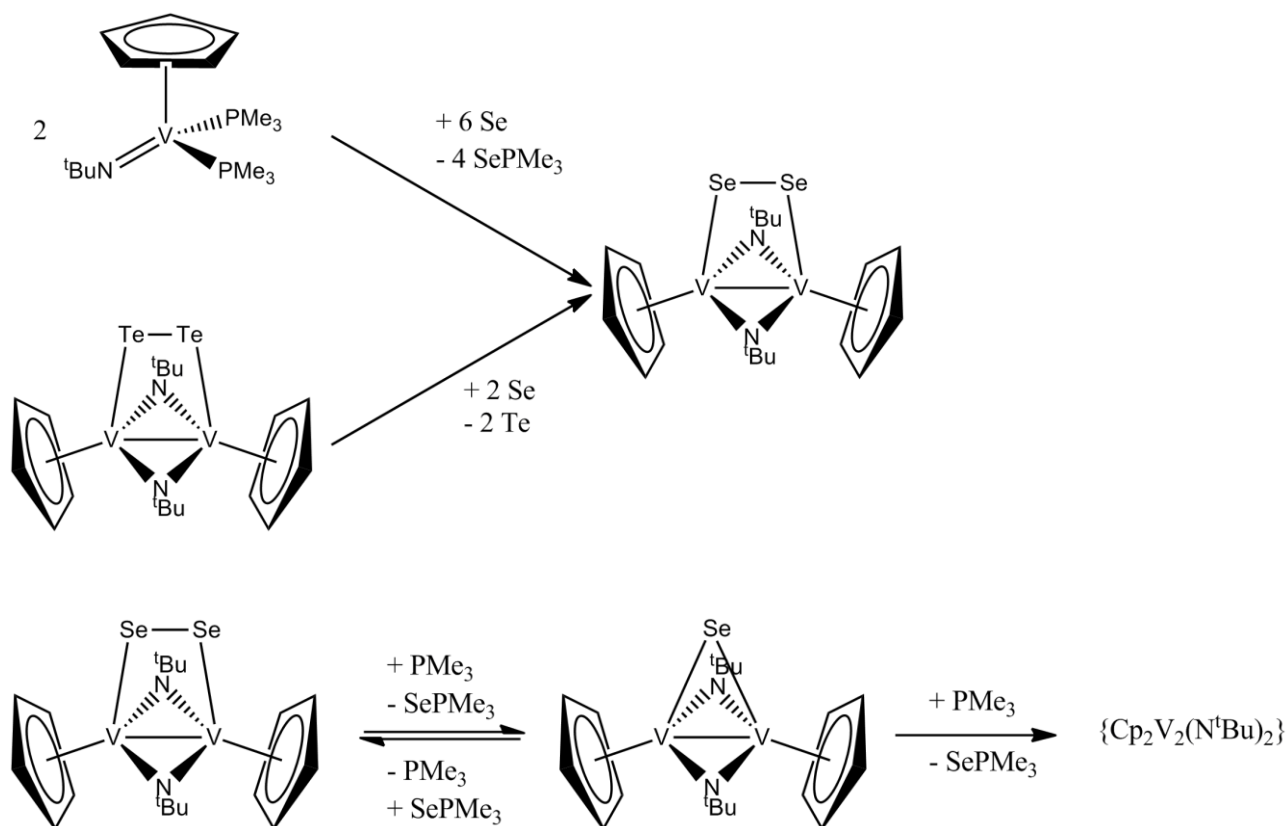
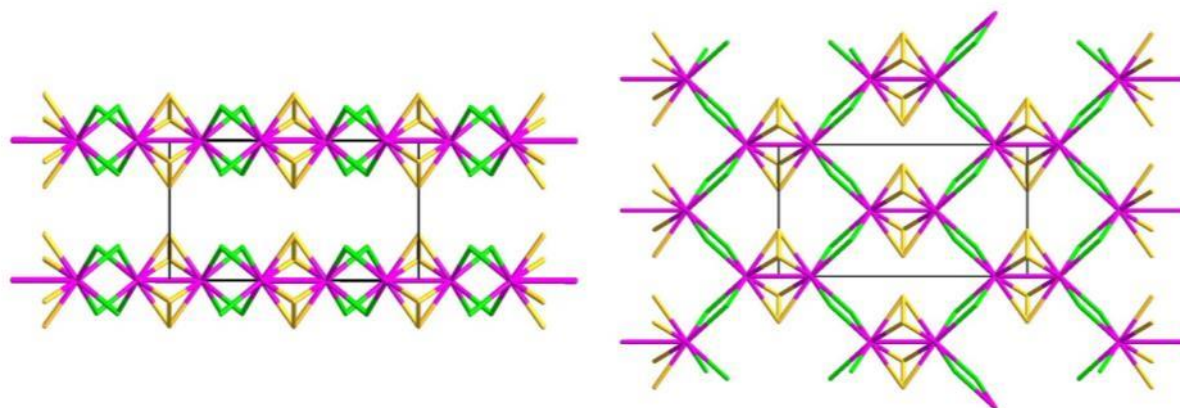


Рис. 16 Получение и превращения комплекса  $[\text{Cp}_2\text{V}_2\text{Se}_2(\text{N}^t\text{Bu})_2]$

### 1.1.2 Биядерные комплексы ниобия

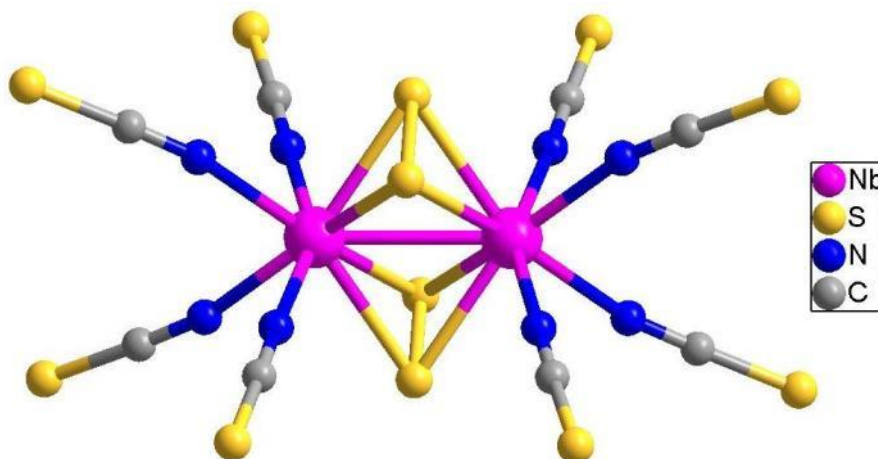
Для синтеза халькогенидных кластерных соединений ниобия используется подход, заключающийся в использовании готовых строительных блоков, которые уже имеются в халькогенидах и халькогалогенидах ниобия, получаемых высокотемпературным синтезом из простых веществ. Нужные кластерные фрагменты затем «вырезаются» различными способами из координационных полимеров. В реакциях  $\text{Nb} + \text{S}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{Nb} + \text{S} + \text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) образуются соединения состава  $\text{NbS}_2\text{X}_2$ , строение которых описывается кристаллохимической формулой  $^2[\text{Nb}_2(\mu\text{-S}_2)_2\text{X}_{8/2}]_\infty$ , в которой присутствует устойчивая группировка  $\text{Nb}_2\text{S}_4^{4+}$  с одинарной связью  $\text{Nb}^{\text{IV}}\text{--Nb}^{\text{IV}}$  и двумя мостиковыми дисульфидными лигандами.



**Рис. 17** Строение кластерного полимера  $^2[\text{Nb}_2(\mu\text{-S}_2)_2\text{Cl}_{8/2}]_\infty$ , вид вдоль осей  $a$  и  $c$

В области умеренно высоких температур эти фазы термодинамически стабильны, на что указывает возможность их получения из различных исходных веществ (но с сохранением суммарной стехиометрии), например, по реакциям  $\text{Nb} + \text{S} + \text{NbX}_4$  или  $\text{Nb}_3\text{Cl}_8 + \text{S}$  ( $300^\circ \text{C}$ ) [29–31]. Эти легкодоступные и стабильные соединения служат удобными исходными веществами в химии сульфидных кластеров ниобия. Так, в расплаве KNCS ( $180^\circ \text{C}$ )  $\text{NbS}_2\text{Cl}_2$  постепенно растворяется с образованием ярко-красного плава, из которого при охлаждении может быть выделен кластер состава  $\text{K}_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]$  [32]. Исходя из калиевой соли был получен обменными реакциями ряд менее растворимых в воде солей с более крупными катионами - неорганическими ( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) и органическими ( $\text{Me}_3\text{NH}^+$ ,  $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{EtQuin}^+$ , где  $\text{EtQuin}^+$  - N-этилхинолиний). Для цезиевой и этилхинолиниевой солей выполнен

рентгеноструктурный анализ, в обоих случаях подтверждающий координацию тиоцианатного лиганда к ниобию через атом азота.

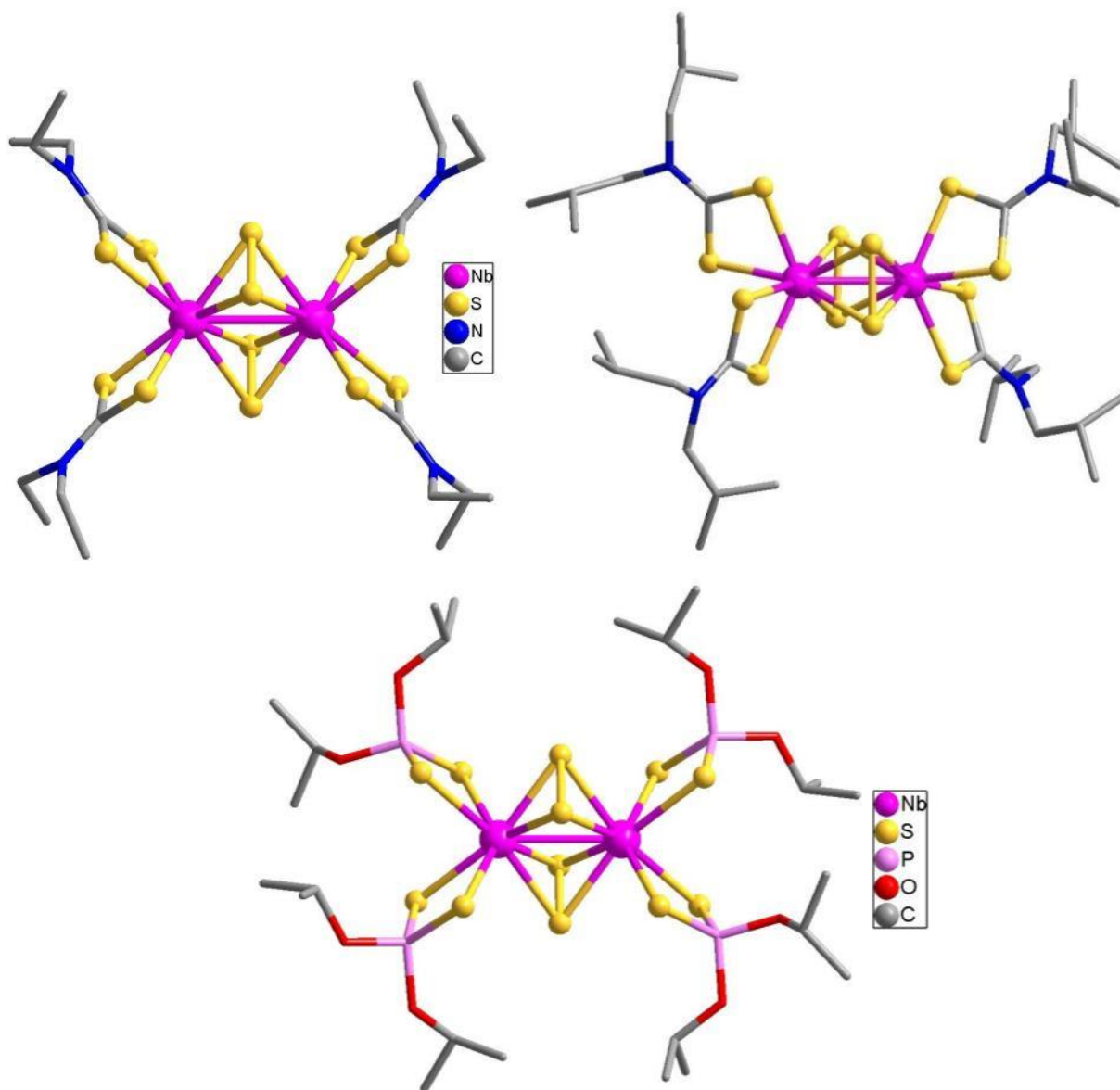


**Рис. 18** Строение аниона  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]^{4-}$

Геометрические параметры кластерного фрагмента  $\text{Nb}_2\text{S}_4^{4+}$  в роданидных комплексах мало отличаются от таковых в исходном  $\text{NbS}_2\text{Cl}_2$  (в роданидных комплексах расстояние Nb–Nb варьирует в пределах 2.86 - 2.91 Å, что соотносится с 2.871 Å в  $\text{NbS}_2\text{Cl}_2$ , валентные углы и длины остальных связей совпадают). В ИК-спектрах наблюдаются характеристичные полосы N-координированного NCS при 2090 и 470  $\text{см}^{-1}$  [33, 34]. Реакция «вырезания» кластерного фрагмента  $\text{Nb}_2\text{S}_4^{4+}$  из координационных полимеров  $\text{NbS}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{NbS}_2\text{Br}_2$  может быть осуществлена также в условиях механохимической активации с использованием вибрационной мельницы. Так, сплавлением твердых  $\text{NbS}_2\text{Cl}_2$  и KNCS, экстракцией плава водой и осаждением органическим катионом с хорошим выходом получается соединение состава  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]$  [35]. Этот доступный и устойчивый изотиоцианатный комплекс можно использовать в дальнейших превращениях. Реакции замещения лигандов осуществляются по схеме  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]^{4-} + 4\text{L}^- = [\text{Nb}_2\text{S}_4\text{L}_4] + 8\text{NCS}^-$ , где L – бидентатный анионный лиганд типа дитиокарбамат-, дитиофосфат- или ксантогенат-анионов. Реакции обмена протекают с количественным выходом как в воде (хелатные нейтральные комплексы нерастворимы в воде), так и в двухфазной системе ( $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{CHCl}_3$  или  $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). В этом случае хелатный комплекс экстрагируется по ходу реакции в органический растворитель. Таким путём получены следующие хелатные комплексы:

- дитиокарбаматы:  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{et}^-\text{dtc})_4]$ ,  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{bu}^-\text{dtc})_4]$ ,  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{ibu}^-\text{dtc})_4]$ ,  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{PyrCS}_2)_4]$

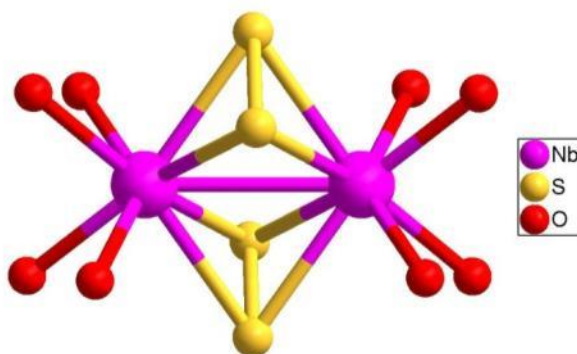
- дитиофосфаты:  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{etdtp})_4]$ ;  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{ipr dtp})_4]$
- ксантогенаты:  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{EtOCS}_2)_4]$ ,  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{iPrOCS}_2)_4]$ ,  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCS}_2)_4]$  [33–35].



**Рис. 19** Строение комплексов  $\{\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{etdtp})_4\}$  (слева),  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{ibu dtp})_4]$  (справа) и  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{ipr dtp})_4]$  (внизу)

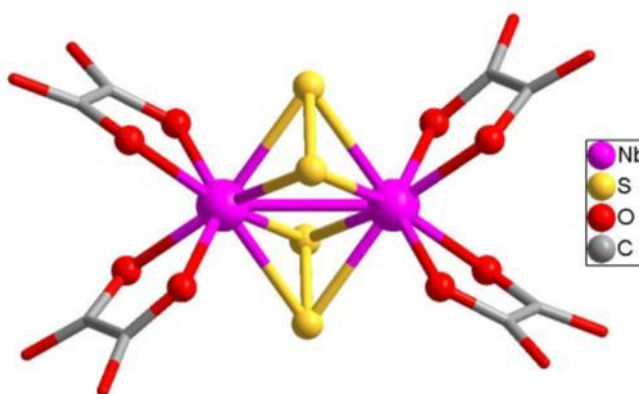
Известно, что тиоцианат-ион неустойчив по отношению к кислотному гидролизу, расщепляясь с образованием солей  $\text{NH}_4^+$  и COS, либо  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Важной находкой оказалось то, что координированный к кластерному ядру роданидный лиганд может быть гидролитически разрушен при нагревании с концентрированными HCl или HBr, с сохранением самого кластерного фрагмента  $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$ . При сильном концентрировании таких растворов в присутствии солей цезия образуются цезиевые

соли  $\text{Cs}_5[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Cl}_8]\text{Cl}$  и  $\text{Cs}_5[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_8]\text{Br}$ . При разбавлении водой равновесие смещается в сторону аквакомплекса  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  (рис. 20), который можно закристаллизовать из раствора в 4М пара-толуолсульфоновой кислоте в виде желтых пластинчатых кристаллов состава  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{pts})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Аквакомплекс устойчив на воздухе в сильноокислых растворах ( $[\text{H}^+] > 1 \text{ M}$ ), по меньшей мере, в течение 3 лет. При переходе в щелочную среду раствор обесцвечивается, и при обратном подкислении окраска не восстанавливается, а выделяется  $\text{H}_2\text{S}$ , что может быть объяснено, например, внутримолекулярным превращением  $\text{Nb}^{\text{IV}}$  в  $\text{Nb}^{\text{V}}$  с одновременным восстановлением  $\text{S}_2^{2-}$  в  $\text{S}^{2-}$  [36].



**Рис. 20** Строение катиона  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$

Замещение воды в  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  на оксалат-ион приводит к образованию анионного комплекса  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ , который может быть выделен из раствора при добавлении различных противоионов [36, 37].

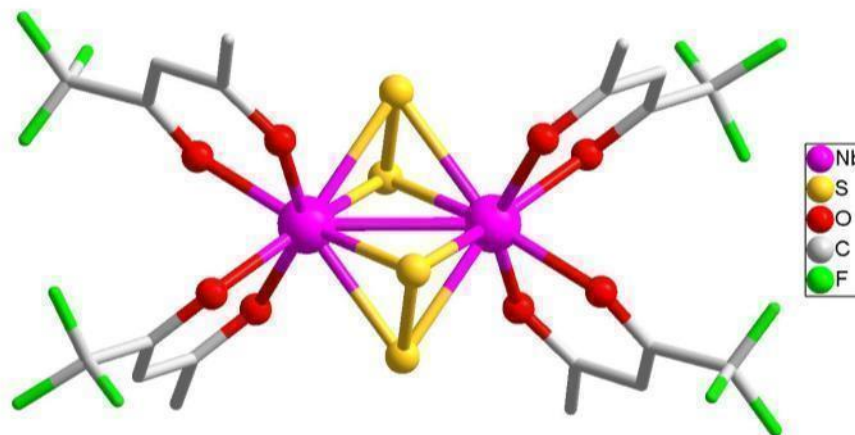


**Рис. 21** Строение аниона  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$

Устойчивость аквакомплекса  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  к кислотному гидролизу и окислению позволяет получать комплексы ниобия с рядом бета-дикетонатных лигандов алифатического, ароматического и фторированного ряда по реакции



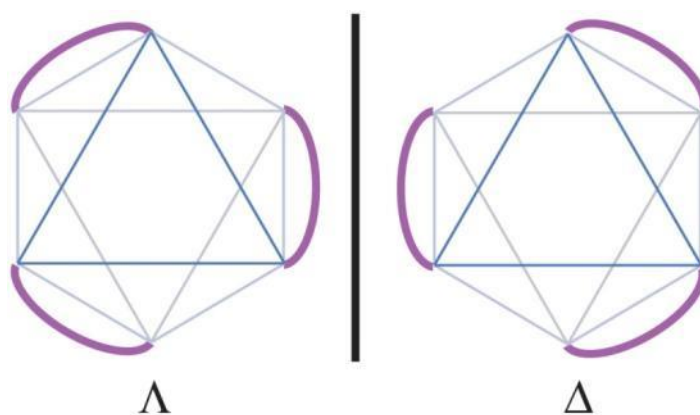
В случае полностью фторированных бета-дикетонатов ( $\text{C}_3\text{F}_7\text{COCH}_2\text{COCF}_3$  и  $(\text{C}_5\text{F}_{10})\text{CFCOCH}_2\text{COCF}_3$ ), имеющих  $\text{pK}_a$  около 6–7, реакция не требует добавления основания для связывания протонов, в остальных же случаях необходимо добавление аммиака. Все  $\beta$ -дикетонатные комплексы представляют собой кристаллические вещества, окраска которых меняется от оранжевой в случае ацетилацетонатного комплекса  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{acac})_4]$  через красную у трифторацетилацетонатного комплекса  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{tfa})_4]$  (рис. 22) и пивалоилтрифторацетонатного комплекса  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{ptfa})_4]$  до фиолетовой в остальных случаях. Это изменение окраски вызвано bathochromным сдвигом полосы поглощения в электронном спектре от 418 нм в ацетилацетонатном комплексе до 562 нм в бензоилтрифторацетонате  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{btfa})_4]$ . Поскольку в электронном спектре поглощения  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  наблюдается только полоса при 336 нм (сохраняющаяся и у бета-дикетонатных комплексов), дополнительная полоса в ЭСП бета-дикетонатов может относиться к полосам переноса заряда с участием  $\pi$  или  $\pi^*$  орбиталей лиганда [38].



**Рис. 22** Строение комплекса  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{tfa})_4]$

Все бета-дикетонатные комплексы (кроме  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{acac})_4]$ ) плавятся без разложения при нагревании в атмосфере гелия и разлагаются при весьма высоких температурах, например,  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{chf})_4]$  устойчив в этих условиях до 400° С. Конечным продуктом разложения, по-видимому, является дисульфид ниобия  $\text{NbS}_2$ . При нагревании в вакууме комплексы с tfa, chf, ptfa обладают заметной летучестью, которая убывает в порядке  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{tfa})_4] > [\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{chf})_4] > [\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{ptfa})_4]$ . Исследования в этой области показывают, что бета-дикетонатные комплексы ниобия  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\beta\text{-dike})_4]$  могут

служить прекурсорами для получения Nb-содержащих покрытий с помощью CVD. Ранее предложенные прекурсоры чрезвычайно чувствительны к влаге и кислороду воздуха (циклопентадиенильные производные,  $(\text{CH}_3)_3\text{NbCl}_2$ ,  $\text{Nb}(\beta\text{-dike})_4$ ,  $\text{Nb}(\text{dpm})_3\text{Cl}_2$ ), и к тому же труднодоступны ( $\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ). Бета-дикетонатные производные  $\text{Nb}_2\text{S}_4^{4+}$  лишены этих недостатков [39]. В структурах  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{acac})_4]$  и  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{tfa})_4]$  в кристалле реализуется центросимметричный мезо ( $\Lambda\Delta$ )-изомер (изомерия обусловлена разными возможностями взаимного расположения хелатных циклов, подробнее см. стр. 90). Для наглядности удобнее рассматривать дисульфидные лиганды как занимающие только одно координационное место каждый, и ситуация сводится, таким образом, к двум связанным по ребру октаэдрам (рис. 23) [38].



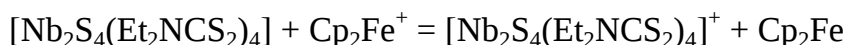
**Рис. 23**  $\Lambda$  и  $\Delta$  изомеры октаэдрической геометрии

При обработке аквакомплекса  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  раствором  $\text{K}_3\text{nta}$  ( $\text{nta}^{3-}$  - нитрилотриацетат,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_3^{3-}$ ) в слабокислой, почти нейтральной среде сначала образуется  $\text{K}_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S})(\text{nta})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Попытка вырастить монокристаллы этого комплекса диффузией паров ацетона в водный раствор  $\text{K}_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S})(\text{nta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  приводит к образованию бесцветных монокристаллов  $\text{K}_2[\text{Nb}_2(\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{nta})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . В результате происходит окисление  $\text{Nb}^{\text{IV}}$  до  $\text{Nb}^{\text{V}}$  [40].

Как отмечалось выше, по реакциям обмена лигандов из  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]^{4-}$  можно получить серию дитиокарбаматных комплексов: диэтилдитиокарбаматный  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ , ди-н-бутилдитиокарбаматный  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{n-Bu}_2\text{NCS}_2)_4]$ , ди-изобутилдитиокарбаматный  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{i-Bu}_2\text{NCS}_2)_4]$ , пирролидиндитиокарбаматный  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{PyrCS}_2)_4]$ . Комплекс  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$  также можно получить взаимодействием  $[\text{NbO}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$  с  $\text{B}_2\text{S}_3$ . Однако выход продукта составляет лишь 3

%, и формула приписана только на основании масс-спектра. Основными же продуктами этой реакции являются  $\text{NbS}(\text{etdte})_3$  и  $\text{Nb}(\text{S}_2)(\text{etdte})_3$  [41].

Можно предположить, что, когда R в дитиокарбаматном лиганде этил или н-бутил, взаимное расположение хелатных циклов таково, что реализуется структура мезо-изомера ( $\Delta\Delta$ ). Точно также мезо-изомерами являются диэтилдитиокарбаматные комплексы  $[\text{V}_2\text{S}_4(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$  [35, 42],  $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4](\text{BF}_4)_2$  и  $[\text{W}_2\text{S}_4(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4](\text{BF}_4)_2$  [43]. Замена этильных групп на изобутильные приводит к тому, что в случае  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{iBu}_2\text{NCS}_2)_4]$  кристаллизуется другой диастереомер - рацемическая смесь хиральных ( $\Delta\Delta$ ) и ( $\Lambda\Lambda$ ) энантиомеров. Аналогичное явление наблюдается и при переходе от  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$  к  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{iBu}_2\text{NCS}_2)_4]$ . Предполагается, что это связано с требованиями минимизировать межлигандное отталкивание, которое должно быть меньше в хиральном диастереомере, который, по другим критериям, является энергетически менее предпочтительным и обычно не реализуется [44]. Необычной особенностью дитиокарбаматных комплексов является способность к обратимому одноэлектронному окислению [33]. При добавлении соли феррицина к оранжевому раствору  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$  в  $\text{CHCl}_3$  или  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  развивается интенсивная тёмно-фиолетовая окраска, соответствующая продукту реакции:

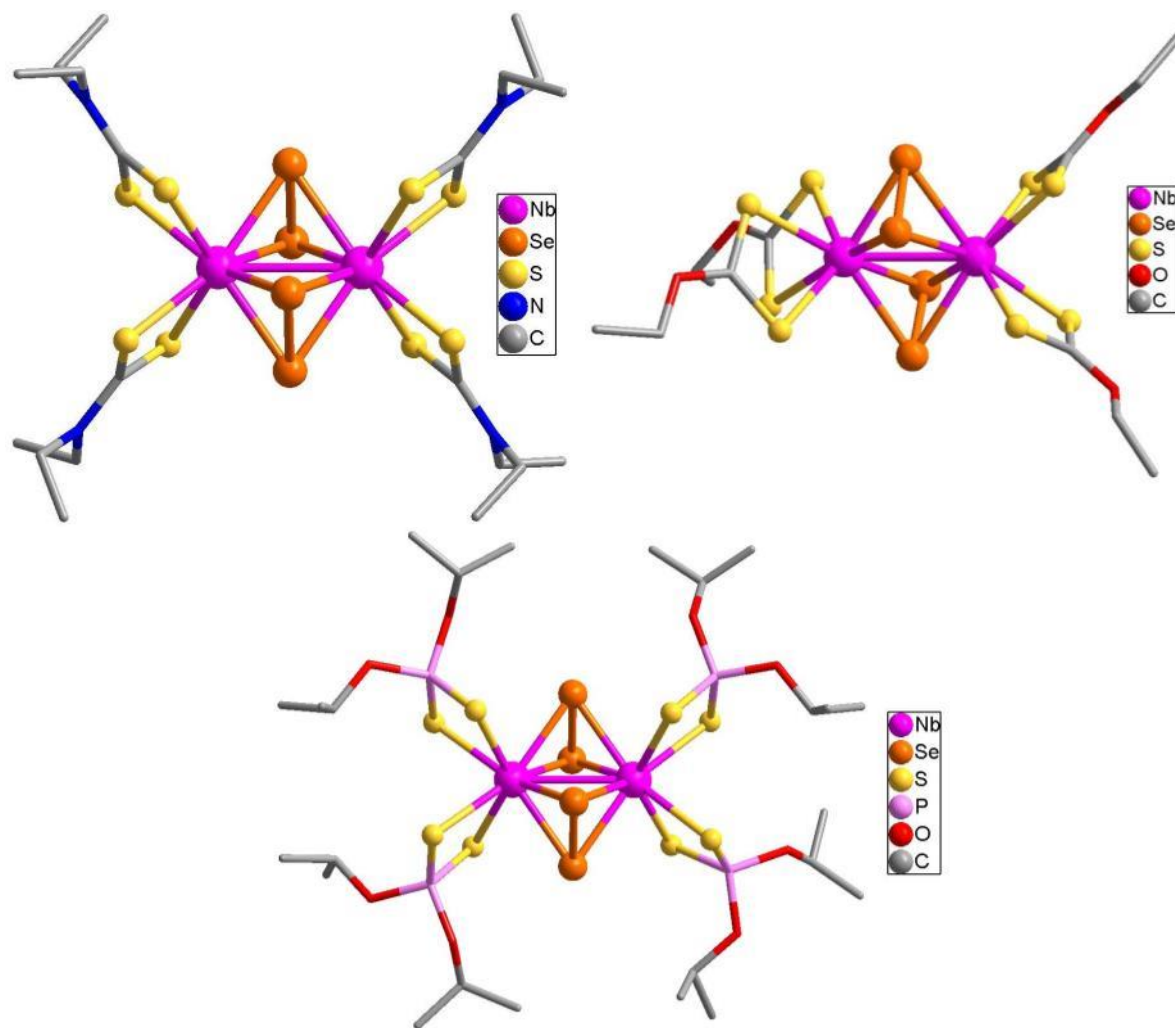


Соли  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]^+$  могут быть выделены в твёрдую фазу в виде фиолетовых порошков с анионами  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ , однако получить пригодные для РСА монокристаллы этих соединений не удалось. В растворах при комнатной температуре комплексы за несколько дней разлагаются с образованием  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$  и неидентифицированных продуктов.

При проведении реакции  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$  с гексафторацетилацетонатом палладия  $[\text{Pd}(\text{hfa})_2]$  в мольном соотношении 1:2 образуется в основном фиолетовый  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{hfa})_3(\text{etdte})]$  ( $\lambda = 506$  нм,  $\varepsilon = 2670 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  в  $\text{CHCl}_3$ ) вместе с небольшим количеством  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{hfa})_4]$  и  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{hfa})_2(\text{etdte})_2]$  (по данным масс-спектропии, в сумме на уровне 15 %) [45].

Удобным способом получения биядерных сульфидных кластеров ниобия также является механохимический синтез из твердых полимеров типа  $[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{X}_{8/2}]_\infty$  и лиганда, таким способом был впервые получен и подробно охарактеризован при

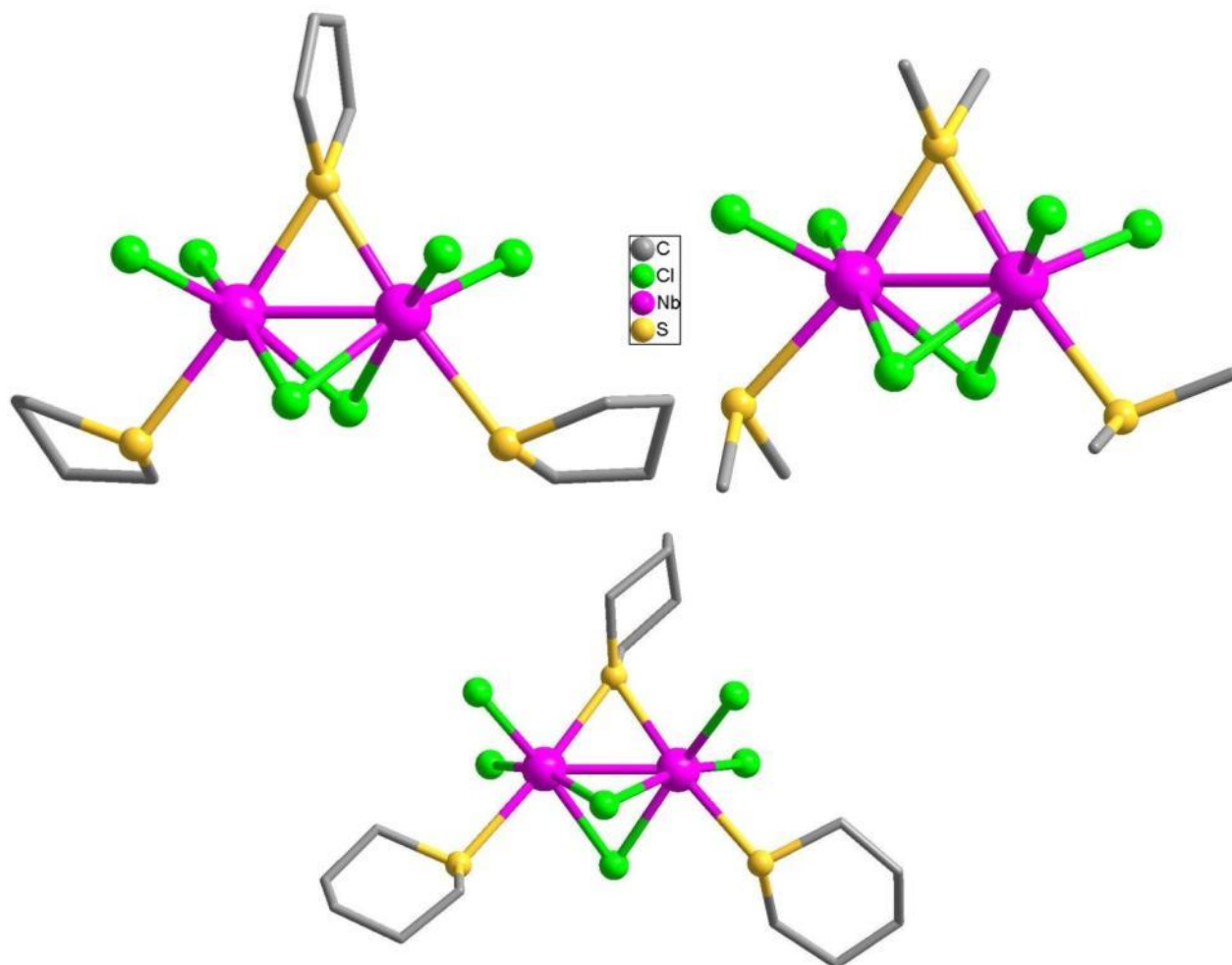
помощи РСА, ЯМР, ИК, ЭСП, CHN комплекс состава  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{}^i\text{BuOCS}_2)_4]$  из  $\text{NbS}_2\text{Br}_2$  и  $\text{KS}_2\text{CO}^i\text{Bu}$  с выходом 10%. Также этот способ позволяет просто получить такие кластеры как  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ ,  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{}^i\text{AmOCS}_2)_4]$ ,  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{acac})_4]$ ,  $\text{K}_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  из  $\text{NbS}_2\text{Br}_2$  и солей соответствующих лигандов с выходом от 5 до 60%. Главным преимуществом этого метода синтеза является одностадийность и доступность реагентов. Аналогично из  $\text{NbSe}_2\text{Br}_2$  могут быть получены и кластеры с ядром  $\{\text{Nb}_2\text{Se}_4\}^{4+}$  (рис. 24) [46].



**Рис. 24** Строение кластерных комплексов  $[\text{Nb}_2\text{Se}_4(\text{}^{\text{et}}\text{dtc})_4]$ ,  $[\text{Nb}_2\text{Se}_4(\text{EtOCS}_2)_4]$  и  $[\text{Nb}_2\text{Se}_4(\text{}^{\text{ipr}}\text{dtp})_4]$

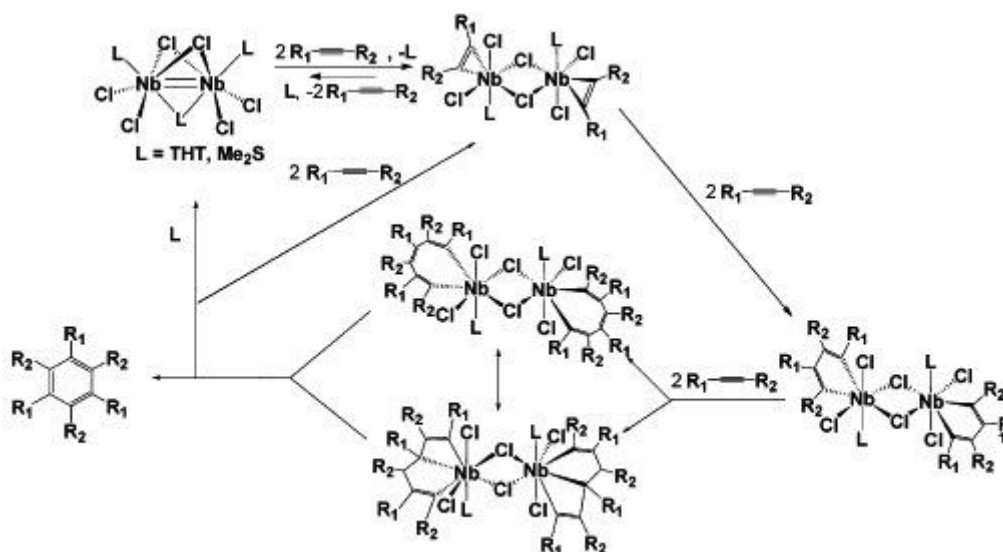
Среди многообразия стабильных комплексов с кластерным ядром  $\{\text{Nb}_2^{\text{IV}}\text{S}_4\}^{4+}$  кластеры ниобия с другими кластерными ядрами, и особенно в других степенях окисления, достаточно редки, и их химия изучена гораздо более фрагментарно из-за их чрезвычайной нестабильности. Все нижеописанные синтезы проводились с использованием техники Шленка в атмосфере азота или аргона в специально

подготовленных (бидистиллированных и дегазированных по стандартным методикам) растворителях, если особые условия не оговорены отдельно. Так восстановлением магнием пятихлористого ниобия в присутствии тетрагидротиофена (ТНТ) в смеси растворителей хлористый метилен – диэтиловый эфир или толуол – диэтиловый эфир при комнатной температуре можно получить комплекс состава  $[\text{Nb}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6]$ , комплекс аналогичного состава –  $[\text{Nb}_2(\text{R}_2\text{S})_3\text{Cl}_6]$  – получается при замене тетрагидротиофена на диметил- или диэтилсульфид соответственно, а при использовании тетрагидротиопирана (ТНТП) –  $[\text{Nb}_2(\text{TНТП})_3\text{Cl}_6]$  (рис. 25) в тех же условиях; в качестве восстановителей можно также использовать и амальгаму натрия, и натрий-калиевый сплав в соответствующих растворителях [47–49]. Комплекс с ациклическим лигандом легко его теряет при прибавлении ТНТ и переходит в  $[\text{Nb}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6]$ , в то время как обратная трансформация не происходит.



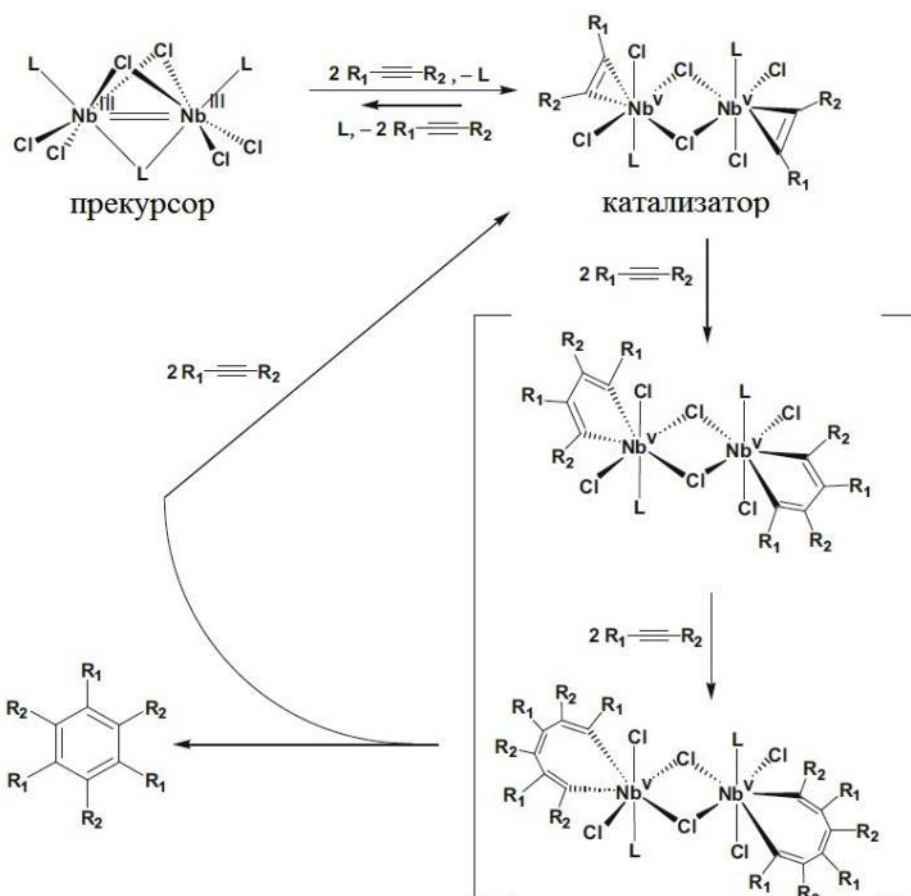
**Рис. 25** Строение комплексов  $[\text{Nb}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6]$  (слева),  $[\text{Nb}_2(\text{Me}_2\text{S})_3\text{Cl}_6]$  (справа) и  $[\text{Nb}_2(\text{TНТП})_3\text{Cl}_6]$  (внизу)

Порядок связи  $\text{Nb}^{\text{III}}\text{--Nb}^{\text{III}}$  в этих комплексах равен двум, что сказывается на сокращении расстояния металл–металл (2.695 Å против 2.86–2.91 Å в кластерах  $\text{Nb}_2\text{S}_4$ ). Все эти соединения проявляют каталитическую активность в тримеризации замещенных алкинов в бензолы. В качестве промежуточных стадий процесса рассматривается образование комплекса с двумя  $\eta^2$ -координированными алкинами за счет разрыва связи металл–металл и четырехэлектронного окисления  $2\text{Nb}^{\text{III}}\text{--}2\text{Nb}^{\text{V}}$ , димеризация  $\eta^2$ -лиганда со свободным алкином с образованием пятичленного хелатного цикла лиганда-диена и восстановительное элиминирование, сопровождаемое и восстановлением катализатора [50].



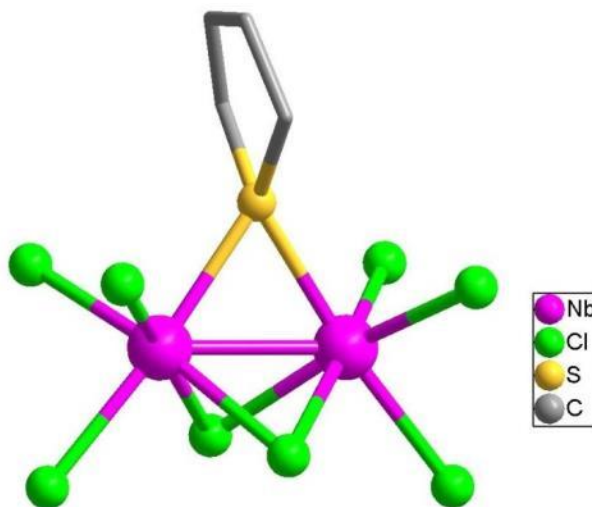
**Рис. 26** Предположительный механизм каталитической тримеризации алкинов согласно [50]

В более поздней работе авторы предполагают немного отличный механизм (схема на рис. 27), где присоединение третьей молекулы алкина не сразу сопровождается элиминированием и замыканием цикла, а происходит сначала образование семичленного цикла с триеновым лигандом, который циклизуется с элиминированием после атаки на металлоцентр четвертой молекулы диена, восстанавливающей активную форму катализатора [47, 49].



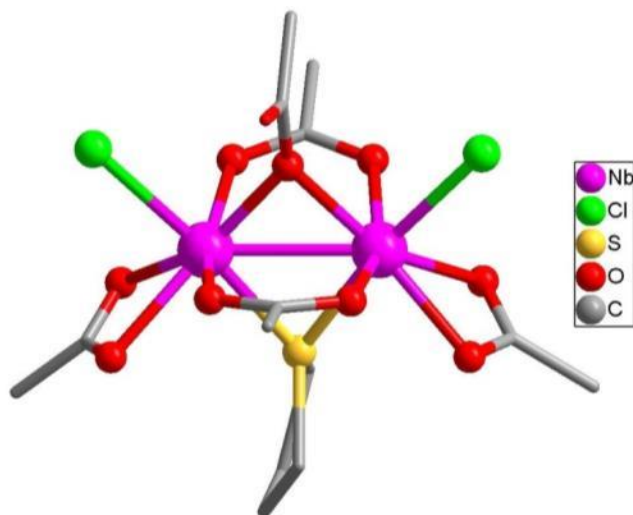
**Рис. 27** Предположительный механизм каталитической тримеризации алкинов согласно [49]

Комплекс  $[\text{Nb}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6]$  оказался достаточно устойчив к обмену лигандов, так в реакции с  $\text{Et}_4\text{NCl}$  происходит замещение двух лигандов ТНТ на хлоридные с образованием комплекса состава  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2(\text{THT})\text{Cl}_8]$  с хорошим выходом [51].



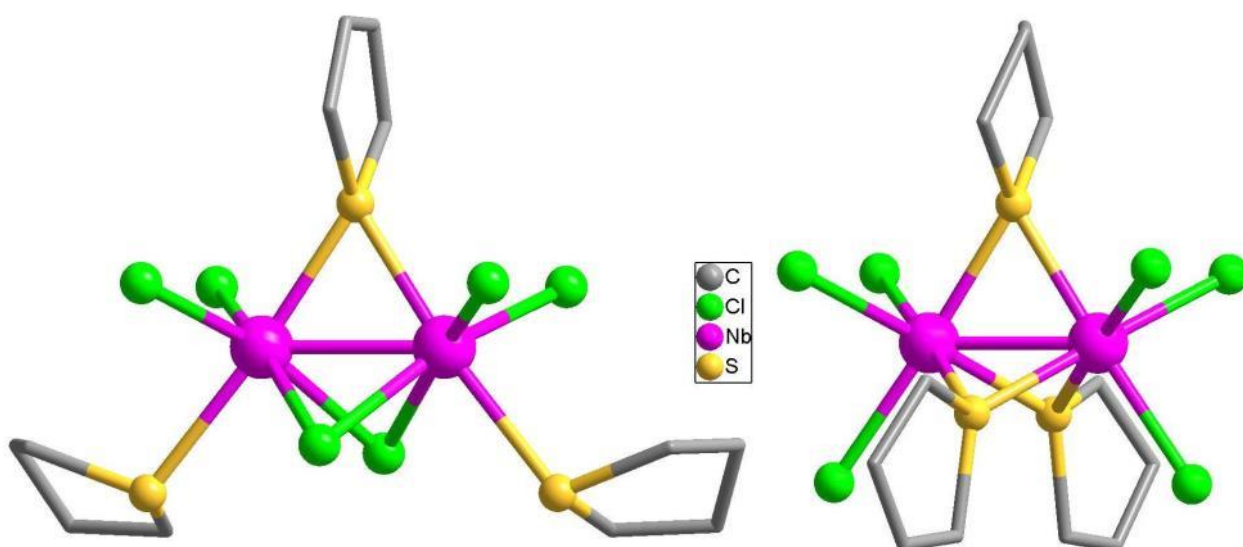
**Рис. 28** Строение аниона  $[\text{Nb}_2(\text{THT})\text{Cl}_8]^{2-}$

Даже в реакции с избытком безводного ацетата тетраметиламмония в хлористом метиле не происходит разложения кластерного ядра под действием хелатных жестких по принципу Пирсона лигандов, а образуется анионный комплекс  $[\text{Nb}_2(\text{THT})\text{Cl}_5(\mu\text{-}\eta^2\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{COO})_2]^-$ , выделенный в виде  $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Nb}_2(\text{THT})\text{Cl}_5(\text{CH}_3\text{COO})_5] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  [52].



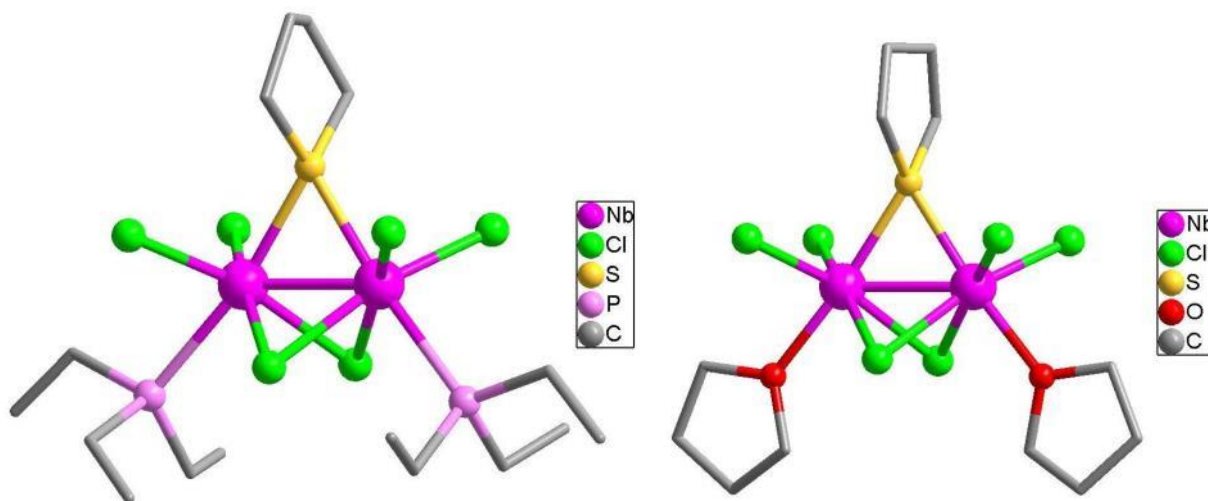
**Рис. 29** Строение аниона  $[\text{Nb}_2(\text{THT})\text{Cl}_5(\text{CH}_3\text{COO})_5]^-$

Диметилсульфид и тетрагидротиофен являются распространенными лигандами для сборки кластеров ниобия, кроме вышеуказанных кластеров следует отметить и менее исследованные соединения, химия которых ограничивается только получением и характеристикой без исследования прикладного применения. Так изоструктурные комплексы состава  $[\text{Nb}_2(\text{THT})_3\text{X}_6]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) были получены восстановлением  $\text{NbX}_4(\text{THT})$  стехиометрическим количеством амальгамы натрия в бензоле [48]. Дальнейшим восстановлением комплексов амальгамой можно получить анионные кластеры состава  $[\text{Nb}_2(\text{THT})_3\text{X}_6]^{2-}$  (рис. 30), которые выделяются в виде литиевых, натриевых или тетраэтиламмонийных солей [53]. Также  $(\text{Li}(\text{THF})_2)_2[\text{Nb}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6]$  может быть получен напрямую из  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{LiCl}$ , ТНТ и натриевой амальгамы в толуоле. Растворы  $\text{Na}_2[\text{Nb}_2(\text{THT})_3\text{X}_6] \cdot n\text{THF}$  в тетрагидрофуране, по всей видимости, нестабильны, потому что при стоянии из них самопроизвольно выпадает осадок  $(\text{NaTHF}_3)_2[\text{Nb}_2(\text{THT})_3\text{X}_5]$ , других соединений из раствора выделено не было, поэтому написать уравнение происходящего процесса полностью невозможно.



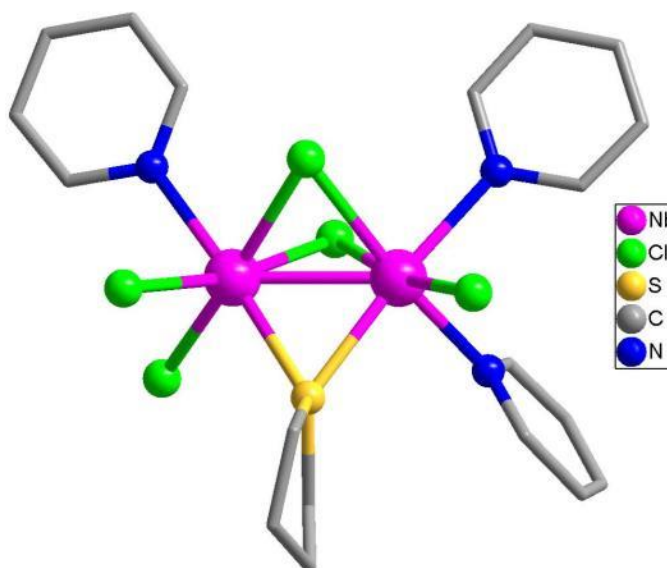
**Рис. 30** Сравнение структур нейтрального комплекса  $[\text{Nb}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6]$  (слева) и аниона  $[\text{Nb}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6]^{2-}$  (справа)

Если реакцию  $[\text{Nb}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6]$  с амальгамой натрия проводить в присутствии  $\text{Et}_3\text{P}$  или THF в бензоле, то вместо восстановления происходит замещение THT, и кристаллизуются комплексы состава  $[\text{Nb}_2(\text{THT})\text{L}_2\text{Cl}_6]$ , где L –  $\text{Et}_3\text{P}$  или THF соответственно [54].



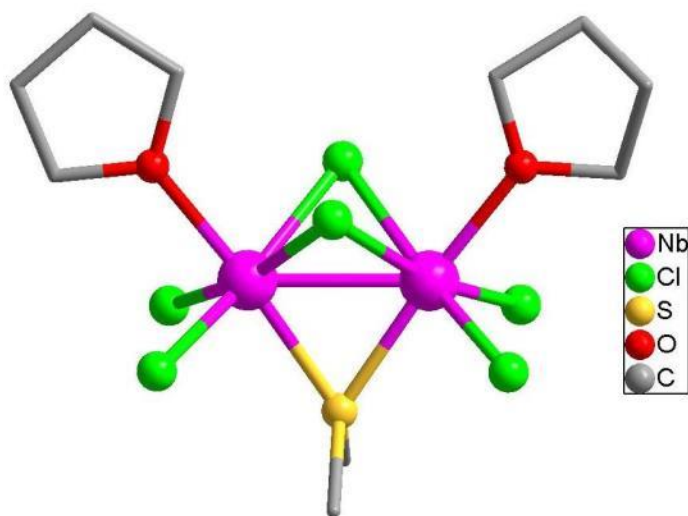
**Рис. 31** Строение комплексов  $[\text{Nb}_2(\text{THT})(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Cl}_6]$  и  $[\text{Nb}_2(\text{THT})(\text{THF})_2\text{Cl}_6]$

Дальнейшим восстановлением  $[\text{Nb}^{\text{III}}_2(\text{THT})(\text{THF})_2\text{Cl}_6]$  в ТГФ при помощи амальгамы натрия и в присутствии пиридина удастся получить комплекс  $\text{HPy}[\text{Nb}^{\text{II}}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-THT})\text{Cl}_3\text{Py}_3] \cdot \text{THF} \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_{0,5}$  (рис. 32), в котором реализуется кратчайшее расстояние Nb–Nb – 2.605 Å (соответствующее тройной связи металл–металл) среди всех известных биядерных кластеров ниобия [55].



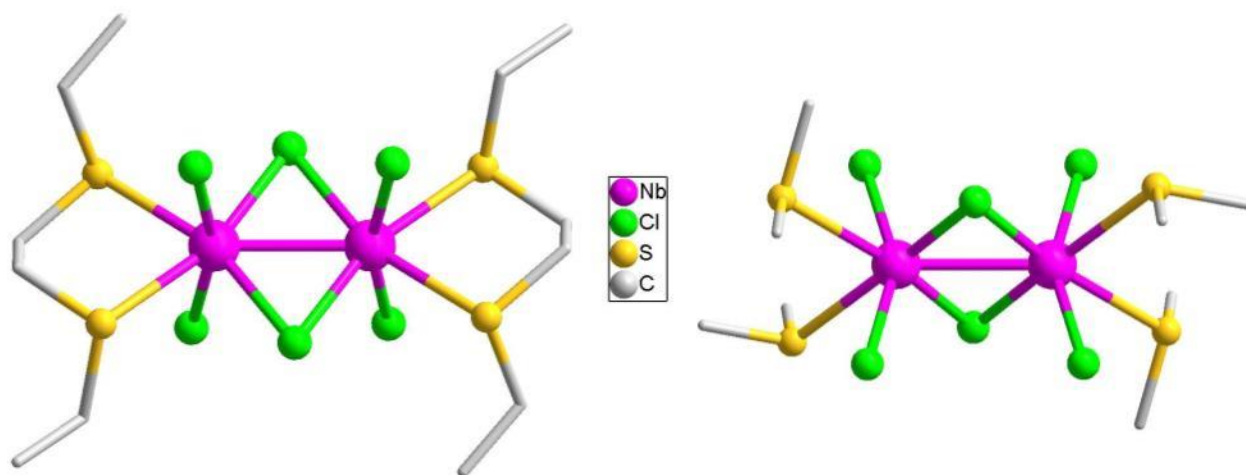
**Рис. 32** Строение аниона  $[\text{Nb}_2(\text{THT})\text{Py}_3\text{Cl}_5]^-$

Замещением терминальных диметилсульфидных лигандов в  $[\text{Nb}_2(\text{SMe}_2)_3\text{Cl}_6]$  молекулами растворителя был получен комплекс  $[\text{Nb}_2(\text{THF})_2\text{SMe}_2\text{Cl}_6]$  [56].



**Рис. 33** Строение комплекса  $[\text{Nb}_2(\text{Me}_2\text{S})(\text{THF})_2\text{Cl}_4]$

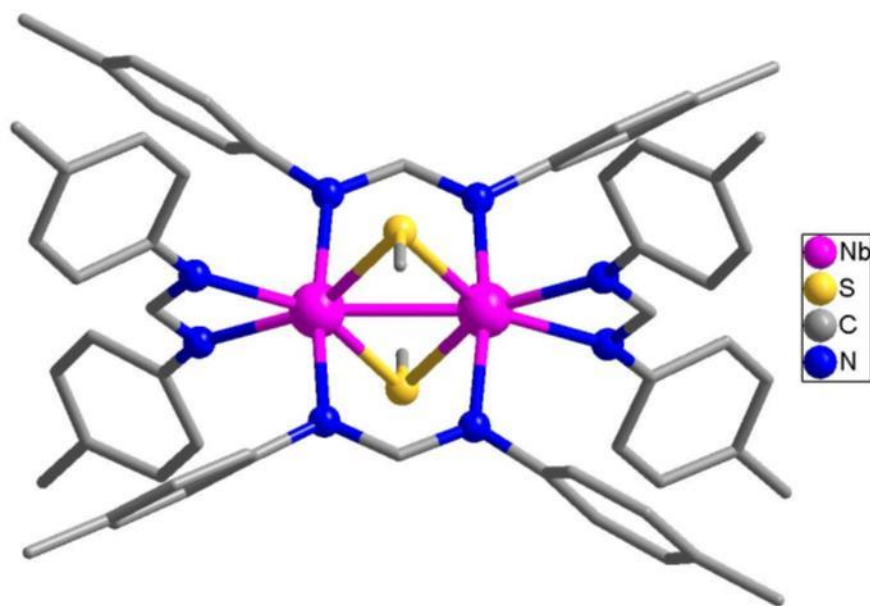
Реакцией с избытком  $\text{Me}_2\text{S}$  в системе толуол/гексан  $[\text{Nb}_2(\text{Me}_2\text{S})_3\text{Cl}_6]$  превращается в изомерный комплекс  $[\text{Nb}_2(\text{Me}_2\text{S})_4\text{Cl}_6]$  с терминальными диметилсульфидными лигандами, а реакция с бидентатным 3,6-дитиооктаном приводит к  $[\text{Nb}_2(\text{dto})_2\text{Cl}_6]$ , топологически идентичному предыдущему кластеру [57], также этот комплекс получается и в реакции замещения ТНТ в  $[\text{Nb}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6]$  [58].



**Рис. 34** Строение комплексов  $[\text{Nb}_2(\text{dto})_2\text{Cl}_6]$  (слева) и  $[\text{Nb}_2(\text{Me}_2\text{S})_4\text{Cl}_6]$  (справа)

В отличие от реакций с более сильными донорами, такими как THF или ТНТ, или бидентатными лигандами, замещение терминальных диметилсульфидных лигандов на диметилселенидные идет не до конца и приводит к смешаннолигандному комплексу  $[\text{Nb}_2(\mu\text{-Me}_2\text{S})(\mu\text{-Cl})_2(\text{Me}_2\text{S})_{0.7}(\text{Me}_2\text{Se})_{1.3}\text{Cl}_4]$  [59].

При восстановлении комплекса  $[\text{Nb}_2(\text{Me}_2\text{S})_3\text{Cl}_6]$  триэтилборгидридом калия в ТГФ при  $-77^\circ\text{C}$  восстановление металла не происходит, вместо этого атака гидрода по диметилсульфидному лиганду превращает его в метилмеркапто-лиганд, который гораздо более прочно связан с атомом металла, дальнейшая реакция этого интермедиата с Kdtolf (dtolf<sup>-</sup> - дифенилформамина́т) в толуоле образует кластера состава  $[\text{Nb}_2(\text{SMe})_2(\text{dtolf})_4] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  [60].



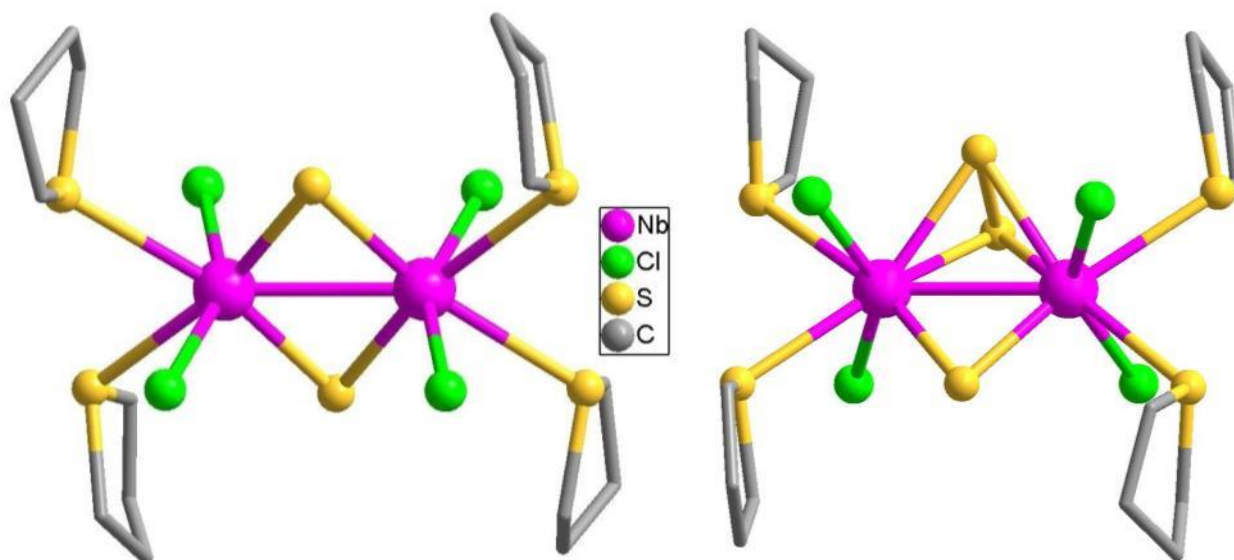
**Рис. 35** Строение комплекса  $[\text{Nb}_2(\text{SMe})_2(\text{dtolf})_4]$

Окислительное присоединение азобензола к  $[\text{Nb}^{\text{III}}_2(\text{Me}_2\text{S})_3\text{Cl}_6]$  приводит к некластерному комплексу  $\text{Nb}^{\text{V}}_2(\text{NPh})_2(\text{Me}_2\text{S})_2\text{Cl}_6$  [61].



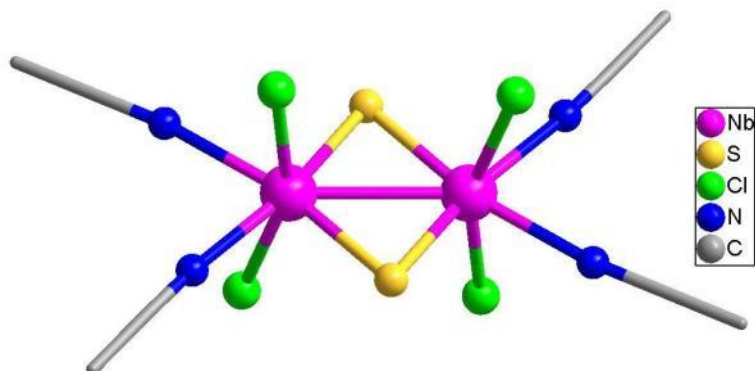
**Рис. 36** Строение комплекса  $[\text{Nb}_2(\text{NPh})_2(\text{Me}_2\text{S})_2\text{Cl}_6]$

Более богатые серой комплексы состава  $[\text{Nb}^{\text{IV}}_2\text{S}_3\text{X}_4(\text{THT})_4]$  и  $[\text{Nb}^{\text{IV}}_2\text{S}_2\text{X}_4(\text{THT})_4]$  (рис. 37) были получены реакцией  $\text{NbSX}_3(\text{THT})_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) с чистым ТНТ или смесью ТНТ/ $\text{CS}_2$ , или чистым сероуглеродом. В комплексе  $[\text{Nb}^{\text{IV}}_2\text{S}_3\text{X}_4(\text{THT})_4]$  присутствуют  $\mu\text{-S}$  и  $\eta^2\text{-S}_2$  мостики, расстояние  $\text{Nb}\text{--Nb}$  2.844 Å [62]. Данная реакция представляет собой редкий пример внутримолекулярного восстановления ниобия +5 сульфидом в ниобий +4, сульфидный же лиганд превращается в дисульфид. В случае же  $[\text{Nb}^{\text{IV}}_2\text{S}_2\text{X}_4(\text{THT})_4]$  окисленная форма восстановителя не входит в состав продукта [63].



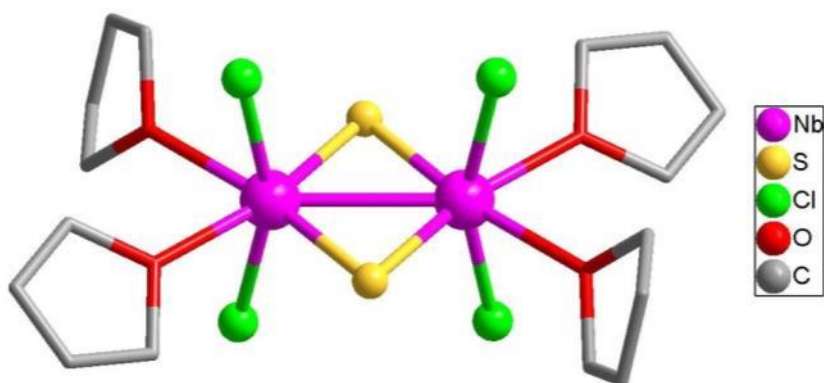
**Рис. 37** Строение комплексов  $[\text{Nb}_2\text{S}_2\text{Cl}_4(\text{THT})_4]$  и  $[\text{Nb}_2\text{S}_3\text{Cl}_4(\text{THT})_4]$

Реакция  $\text{NbX}_5$  со стехиометрическим количеством  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  приводит к  $[\text{Nb}^{\text{V}}_2\text{X}_4\text{S}_3]$ , а при использовании в качестве источника ниобия комплекса  $\text{Nb}^{4+} - \text{NbX}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$  в ацетонитриле при  $50^\circ$  –  $[\text{Nb}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-S})_2\text{X}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]$  [63, 64].



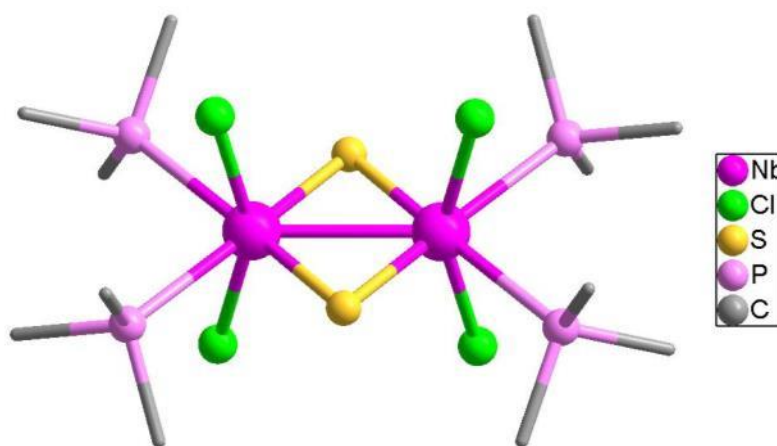
**Рис. 38** Строение комплекса  $[\text{Nb}_2\text{S}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]$

Если же использовать  $\text{NbCl}_4(\text{THF})_2$  и  $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{S}$  в ТГФ, то получается комплекс состава  $[\text{Nb}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-S})_2\text{Cl}_4(\text{THF})_4]$  [65].



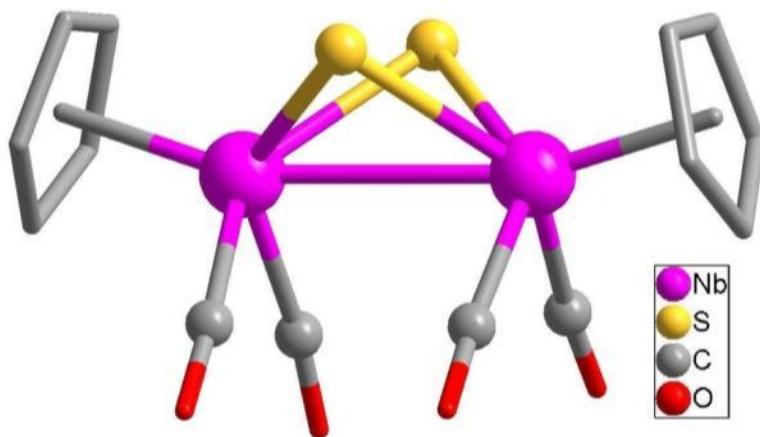
**Рис. 39** Строение комплекса  $[\text{Nb}_2\text{S}_2\text{Cl}_4(\text{THF})_4]$

Лабильные молекулы THF могут быть замещены триметилфосфином при конденсации, так из  $\text{NbCl}_4(\text{THF})_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$  и  $\text{PMe}_3$  в ТГФ конденсируется комплекс состава  $[\text{Nb}_2\text{S}_2(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Cl}_4]$  (рис. 40) [66].



**Рис. 40** Строение комплекса  $[\text{Nb}_2\text{S}_2\text{Cl}_4(\text{Me}_3\text{P})_4]$

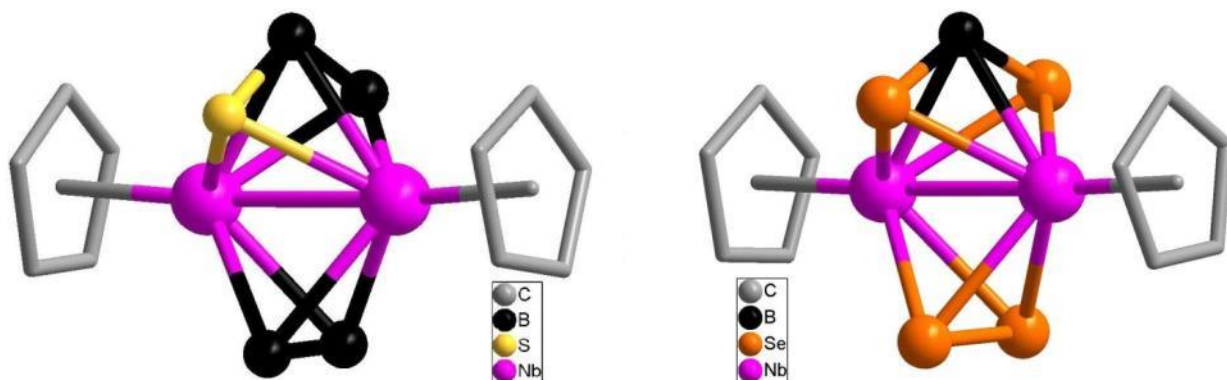
Богатая химия карбониллов переходных металлов с серосодержащими лигандами в случае ниобия ограничена тремя примерами: в реакции  $\text{CrNb}(\text{CO})_3\text{THF}$  с  $\text{CH}_3\text{SH}$  в ТГФ при интенсивном УФ-облучении получается кластер  $[\text{Cr}_2\text{Nb}^{\text{II}}_2(\mu\text{-SCH}_3)_2(\text{CO})_4]$ , а в реакции с  $\text{H}_2\text{S}$  – смесь  $[\text{Cr}_2\text{Nb}^{\text{III}}_2(\mu\text{-S})_2(\text{CO})_4]$  (рис. 41) и  $[\text{Cr}_2\text{Nb}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-S})_3(\text{CO})_4]$  с выходами 4% и 11% соответственно. По данным РСА карбонильные лиганды кластеров цис-ориентированы, а согласно данным  $^1\text{H}$  ЯМР все протоны в растворе идентичны, что свидетельствует об отсутствии других форм [67].



**Рис. 41** Строение комплекса  $[\text{Cr}_2\text{Nb}_2\text{S}_2(\text{CO})_4]$

Аналогично получению цикlopentadiенильных ванадий-борановых комплексов, из  $\text{CrNbCl}_4$  можно также получить борановый интермедиат неустановленного состава, который реагирует с ди(2,6-дитретбутил-4-гидроксофенил)дисульфидом с образованием кластера состава  $[\text{Cr}_2\text{Nb}_2\text{B}_4\text{H}_{10}\text{S}]$  (рис. 42), где мостиковые лиганды представляют собой депротонированный диборан  $\text{B}_2\text{H}_4^{2-}$  и частицу  $\text{B}_2\text{H}_2\text{S}^{2-}$ . Кроме  $[\text{Cr}_2\text{Nb}_2\text{B}_4\text{H}_{10}\text{S}]$  в этой реакции также образуется кластер состава

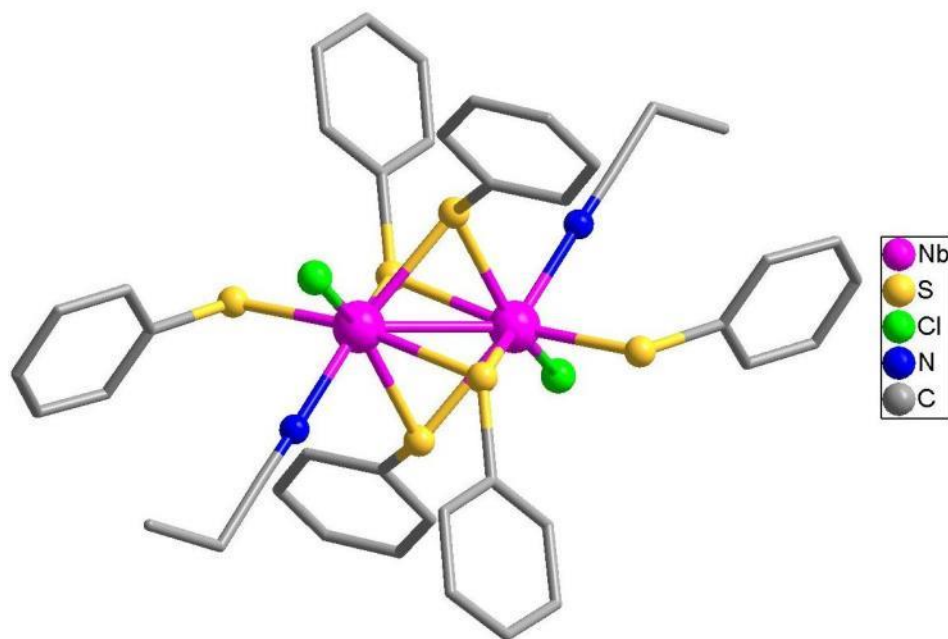
$[\text{Cr}_2\text{Nb}_2(\text{B}_2\text{H}_4)(\text{B}_2\text{H}_4\text{SR})]$ , где R - 2,6-дитретбутил-4-гидроксофенил [20]. Тот же боран-содержащий интермедиат, полученный из  $\text{CrNbCl}_4$  и  $\text{LiBH}_4$ , при нагревании вступает в реакцию с избытком дифенилдиселенида с образованием  $[\text{Cr}_2\text{Nb}_2(\mu\text{-Se}_2)(\mu\text{-Se}_2\text{BH})]$  (рис. 42),  $[\text{Cr}_2\text{Nb}_2(\mu\text{-B}_4\text{H}_9)(\mu\text{-SePh})]$ ,  $[\text{Cr}_2\text{Nb}_2(\mu\text{-B}_2\text{H}_6)_2]$  и  $[\text{Cr}_2\text{Nb}_2(\mu\text{-B}_2\text{H}_6)(\mu\text{-B}_3\text{H}_7)]$  [21].



**Рис. 42** Строение комплексов  $[\text{Cr}_2\text{Nb}_2\text{B}_4\text{H}_{10}\text{S}]$  (слева) и  $[\text{Cr}_2\text{Nb}_2\text{Se}_2(\text{Se}_2\text{BH})]$  (справа)

Кластер  $[\text{Cr}_2\text{Nb}_2\text{B}_4\text{H}_{10}\text{S}]$  это также система  $\text{Nb}^{\text{III}}\text{--Nb}^{\text{III}}$ , однако длина связи металл–металл здесь заметно больше – 2.8 Å, и приближается к длине связи  $\text{Nb}^{\text{IV}}\text{--Nb}^{\text{IV}}$  в ядре  $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$ . Это можно объяснить тем, что основную роль в удерживании вместе металлофрагментов играют более прочные связи металл–мостик, в то время как перекрывание орбиталей металл–металл вторично и несет весомый вклад в геометрию молекулы только при изменении степени окисления и формального порядка связи Nb–Nb. Итак, более прочные связи Nb– $\mu\text{-Cl}$  вынуждают фрагменты комплекса  $[\text{Nb}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6]$  быть ближе, чем фрагменты комплекса  $[\text{Cr}_2\text{Nb}_2\text{B}_4\text{H}_{10}\text{S}]$  с борановыми мостиками, что приводит к закономерному возрастанию расстояния Nb–Nb в ряду  $[\text{Nb}^{\text{III}}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6] < [\text{Cr}_2\text{Nb}^{\text{III}}_2\text{B}_4\text{H}_{10}\text{S}] < [\text{Nb}^{\text{IV}}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]^{4-} < [\text{Cr}_2\text{Nb}^{\text{V}}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-O})] < [\text{Nb}^{\text{V}}_2\text{S}_4(\text{dmit})_4]$  [68–70] (2.695 < 2.804 < 2.910 < 3.027 < 3.414 соответственно).

Среди серосодержащих лигандов есть и более сильные восстановители, избыток которых может сам восстановить металл в реакции. Например реакция  $\text{NbCl}_5$  с тиофенолятом натрия в пропионитриле при 90° С в соотношении 1:4 ведет к образованию  $[\text{Nb}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-SPh})_4(\text{SPh})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2]$  (рис. 43).

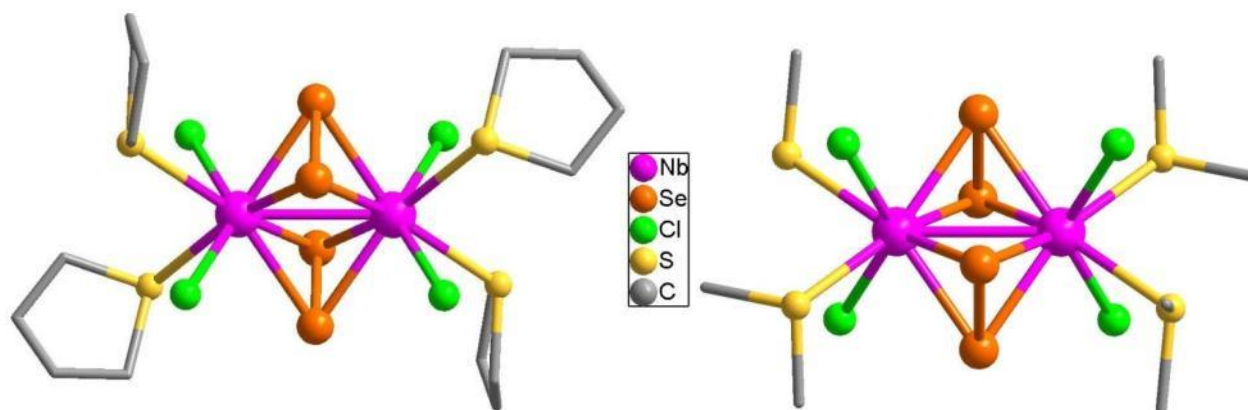


**Рис. 43** Строение комплекса  $[\text{Nb}_2(\text{SPh})_6(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$

А при соотношении 1:6 в присутствии  $\text{Ph}_4\text{PBr} - (\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{SPh})_6]$ , однако при замене источника противоиона на  $\text{Et}_4\text{NBr}$  продуктом реакции согласно  $^1\text{H}$  ЯМР является  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2(\text{SPh})_{10}]$ . Если ввести  $[\text{Nb}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  в реакцию с дополнительными четырьмя эквивалентами  $\text{NaSPh}$ , то также получается комплекс  $[\text{Nb}_2(\text{SPh})_{10}]^{2-}$ , для этого соединения не была получена структура, и описание базируется только на данных ЯМР и элементного анализа. Если заменить тиюфенолят на п-метилтиофенолят, то в реакции с  $\text{NbCl}_5$  в ТГФ не происходит восстановления и получается мооядерный комплекс состава  $\text{Na}(\text{THF})_3[\text{Nb}^{\text{V}}(\text{S}^p\text{Tol})_6]$  [71]. При длительном (один месяц) перемешивании  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Nb}^{\text{V}}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]$  в ацетонитриле происходит внутримолекулярное восстановление металла лигандом, которое ведет к образованию осадка  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Nb}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_5]$ , который гидролизует метанолом до  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Nb}_2(\text{OMe})_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]$  [72]. Интересным фактом является то, что комплексы состава  $[\text{Nb}^{\text{V}}(\text{L})_3]^+$ , где L – димеркапто-лиганд, претерпевают различные внутрисферные трансформации, однако только комплекс с 1,3-пропандитиолатом претерпевает восстановление металла [73].

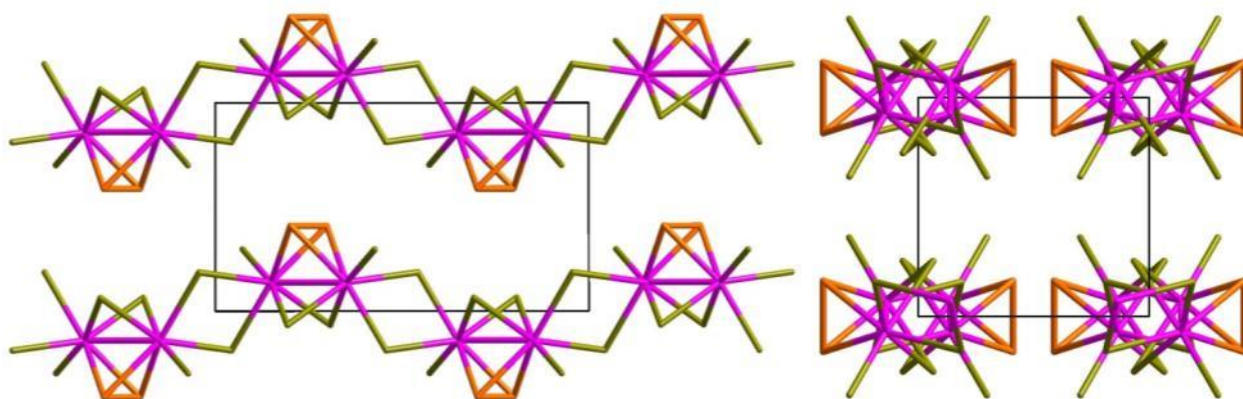
Не только кластерные полимеры типа  $\text{Nb}_2\text{Q}_4\text{X}_4$  могут вступать в реакции деполимеризации с выделением мономерных кластерных фрагментов. Единственный охарактеризованный структурно пример реакции  $\text{NbSeCl}_3$ , который также имеет кластерное строение [74, 75], однако сопровождающийся перестройкой кластерного

ядра, зафиксирован в работах [76, 77], где после четырех недель интенсивного перемешивания «NbSeCl<sub>3</sub>» в жидком Me<sub>2</sub>S или ТНТ в запаянной ампуле и перекристаллизации из сероуглерода были получены кристаллы [Nb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>] и [Nb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>(ТНТ)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>] соответственно. Как видно из рисунка, произошла перестройка топологии кластера – менее устойчивое ядро {Nb<sub>2</sub>(μ-Se<sub>2</sub>)(μ-Cl)<sub>2</sub>}<sup>4+</sup> перешло в значительно более устойчивое {Nb<sub>2</sub>(μ-Se<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sup>4+</sup>.



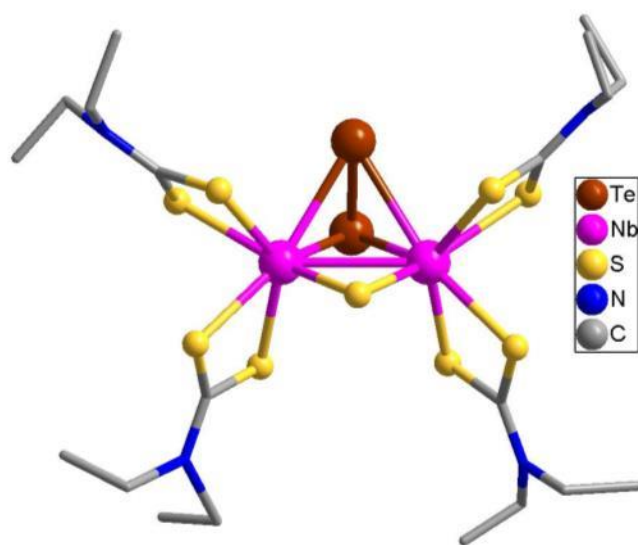
**Рис. 44** Строение комплексов [Nb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>(ТНТ)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>] (слева) и [Nb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>] (справа)

Также были изучены реакции селенохлорида и селенобромида с 1,2-бис(фенилтио)этаном и ТНТ, но полученные масла и порошки были проанализированы лишь на элементный состав, из которого нельзя сделать однозначное заключение о получении тех или иных соединений. Авторы ошибочно полагали, что исходное соединение имеет молекулярную структуру «Nb<sup>V</sup>SeCl<sub>3</sub>», хотя на сегодняшний день известно, что более правильно записывать ее как <sup>1</sup>[{Nb<sup>IV</sup><sub>2</sub>(μ-Se<sub>2</sub>)(μ-X)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>}X<sub>4/2</sub>]<sub>∞</sub> (X – Cl, Br) (рис. 45), так что невероятного окисления 2Se<sup>2-</sup>-Se<sub>2</sub><sup>2-</sup> пятивалентным ниобием не происходит. Другой пример кластера {Nb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>}<sup>4+</sup> – [Nb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>(AlCl<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] был получен реакцией NbCl<sub>5</sub>, селена и мышьяка в кислой ионной жидкости BMImAlCl<sub>4</sub> с избытком AlCl<sub>3</sub>, в этом сложном процессе происходит одновременно восстановление Nb<sup>V</sup>–Nb<sup>IV</sup> мышьяком и окисление селеном, расстояние Nb–Nb в этом соединении отвечает стандартному для этого ядра – 2.92 Å [78].



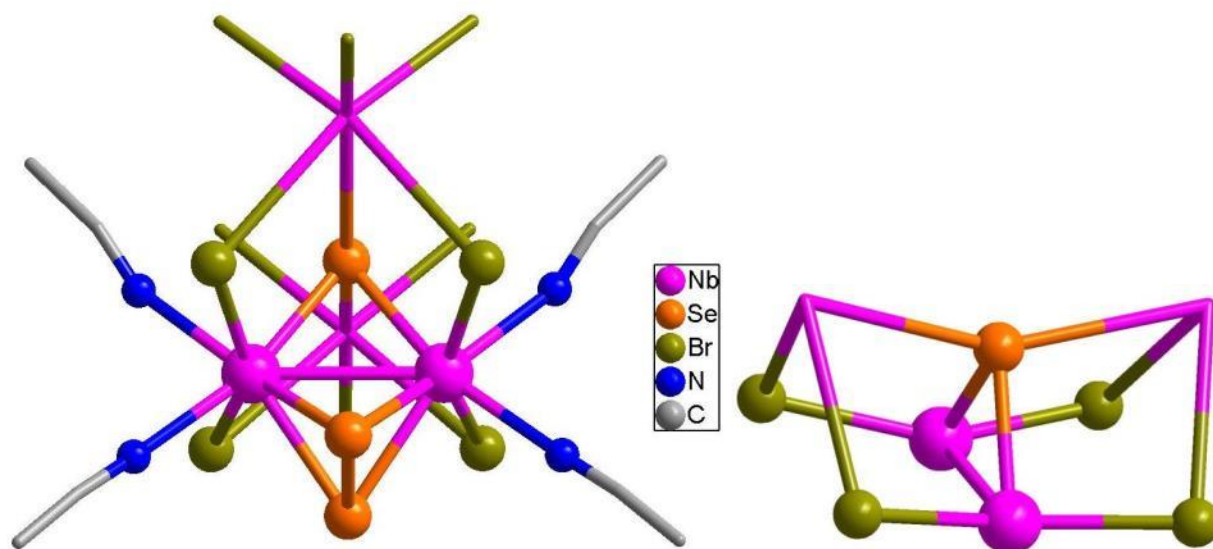
**Рис. 45** Строение кластерного полимера  $^1[\text{Nb}_2(\mu\text{-Se}_2)(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]\text{Br}_{4/2}]_\infty$ , вид вдоль осей  $a$  и  $c$

Направленный способ получения  $\{\text{Nb}_2\text{Se}_4\}^{4+}$  кластеров – замещение мостиковых лигандов в ядре  $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$ , так  $[\text{Nb}_2\text{Se}_4(\text{etdte})_4]$  получается при обработке  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{etdte})_4]$  избытком триэтилфосфинселенида в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , этот комплекс также способен к одноэлектронному окислению до  $[\text{Nb}_2\text{Se}_4(\text{etdte})_4]^+$ , как и изоструктурный  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{etdte})_4]$ . Реакция замещения начинается при прибавлении каталитических количеств  $\text{Et}_3\text{P}$ , поэтому предполагаемый механизм включает последовательные стадии отрыва от кластера серы и присоединения селена получившимся нестабильным  $\{\text{Nb}_2\text{S}_3\}^\pm$ -комплексом. Косвенно свидетельствует об этом и реакция  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{etdte})_4]$  с  $\text{TePEt}_3$  в которой выделяется кластер состава  $[\text{Nb}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-Te}_2)(\text{etdte})_4]$  (рис. 46) с мостиковым моносulfидным лигандом вместо исходного дисulfидного [79].



**Рис. 46** Строение комплекса  $[\text{Nb}_2\text{STe}_2(\text{etdte})_4]$

К биядерным кластерам ниобия также стоит отнести и комплекс состава  $[\text{Nb}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)(\mu\text{-Nb}^{\text{III}}\text{Br}_5)_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ , где связь металл–металл есть только между двумя атомами металла (из расстояния Nb–Nb 2.88 Å можно предположить одинарный порядок связи, соответствующий системе  $d^1\text{--}d^1$  или  $\text{Nb}^{\text{IV}}\text{--Nb}^{\text{IV}}$ ), два же других связаны с ними через мостиковые  $\mu_2\text{-Br}$  и  $\mu_3\text{-Se}$  ( $\text{Nb}^{\text{IV}}\text{--Nb}^{\text{III}}$  4.30 Å). Этот комплекс получается восстановлением  $\text{NbBr}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$  в ацетонитриле селенидом сурьмы в течение 7 суток в ацетонитриле при 50° С [80].

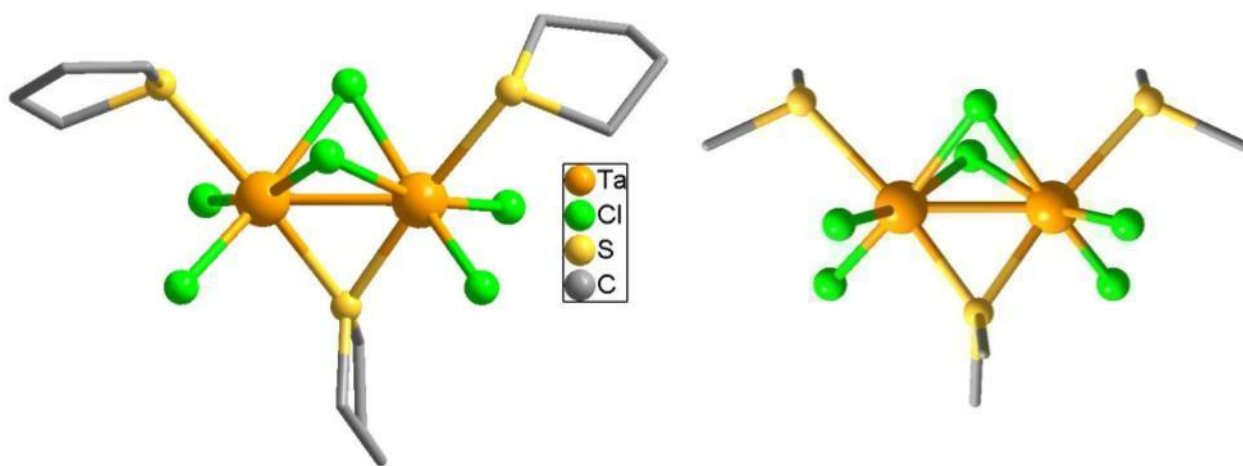


**Рис. 47** Строение комплекса  $[\text{Nb}_4\text{Se}_3\text{Br}_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ , справа показан металлоостов отдельно

### 1.1.3 Биядерные комплексы тантала

Химия биядерных комплексов тантала с серосодержащими лигандами развивалась преимущественно теми же учеными, что и химия ниобиевых кластеров, и была им параллельна (бóльшая часть работ принадлежит группе Ф.А. Коттона), поэтому большинство приведенных в этой части комплексов изоструктурны ниобиевым аналогам, а методы их синтеза аналогичны методам, используемым в синтезе соединений  $\text{Nb}^{\text{III}}$ . Стоит также отметить, что тантал в ряду V-Nb-Ta наименее склонен находиться в степенях окисления отличных от +5, необходимых для образования кластерных соединений, поэтому этот раздел представлен значительно меньшим разнообразием комплексов и топологий.

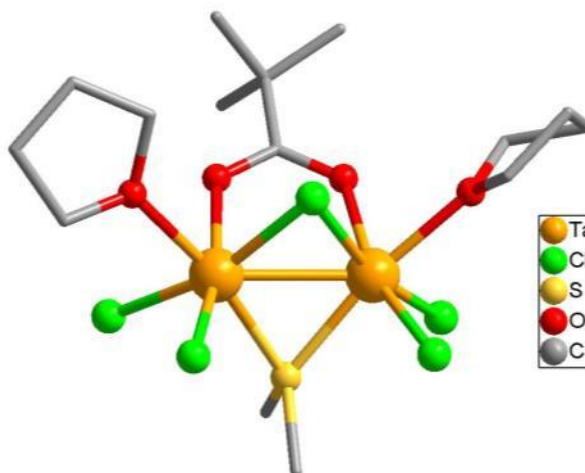
Первый кластер, содержащий фрагмент Ta-Ta-S, был описан в работе Темплтона и МакКормика в 1797 году – восстановление высшего хлорида или бромида натриевой амальгамой натрия в присутствии ТНТ в толуоле приводит, как и в случае ниобия, к  $[\text{Ta}^{\text{III}}_2(\text{THT})_3\text{X}_6]$  [81], который был охарактеризован сначала только спектроскопически, а в нижеуказанной работе Коттона строение было подтверждено данными РСА. При использовании же  $\text{Me}_2\text{S}$  вместо ТНТ получается  $[\text{Ta}_2(\text{Me}_2\text{S})_3\text{Cl}_6]$ , а при использовании тетрагидротиопирана –  $[\text{Ta}_2(\text{THTP})_3\text{Cl}_6]$ , эти соединения, как и их ниобиевые аналоги, проявляют каталитическую активность в циклотримеризации алкенов [49, 82].



**Рис. 48** Строение комплексов  $[\text{Ta}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6]$  и  $[\text{Ta}_2(\text{Me}_2\text{S})_3\text{Cl}_6]$

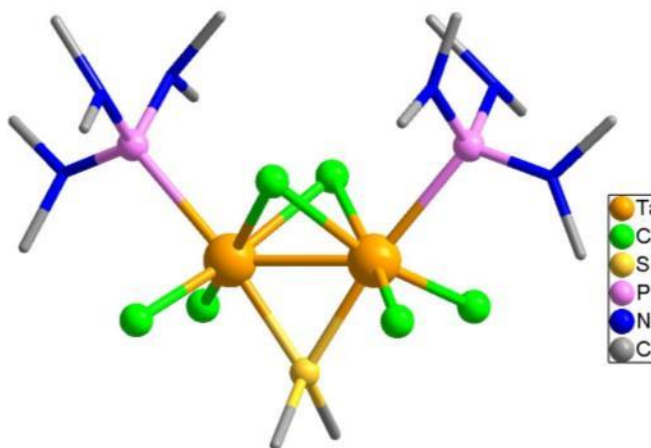
Подобно ниобиевому аналогу для комплекса  $[\text{Ta}_2(\text{Me}_2\text{S})_3\text{Cl}_6]$  показано замещение двух немостиковых лигандов на молекулы THF с образованием  $[\text{Ta}_2(\text{Me}_2\text{S})(\text{THF})_2\text{Cl}_6]$  [56], а при добавлении в раствор одного эквивалента пивалата лития образуется

комплекс  $[\text{Ta}_2(\text{}^t\text{BuCOO})(\text{Me}_2\text{S})(\text{THF})_2\text{Cl}_5]$  с мостиковым карбоксилатным лигандом [83].



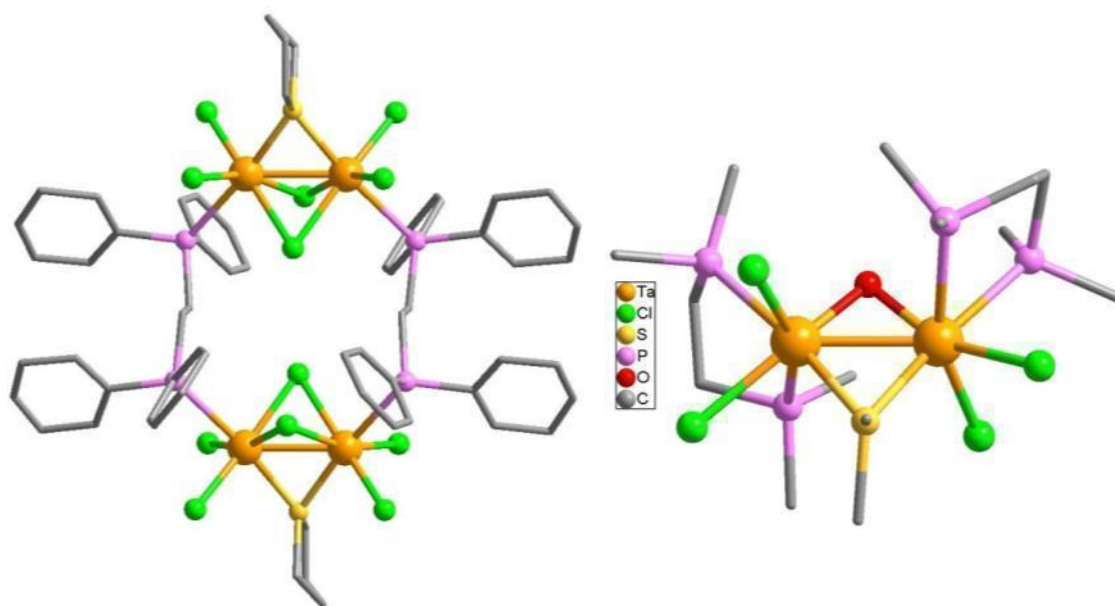
**Рис. 49** Строение комплекса  $[\text{Ta}_2(\text{}^t\text{BuCOO})(\text{Me}_2\text{S})(\text{THF})_2\text{Cl}_5]$

В случае использования хелатирующего дитиооктана происходит полное замещение диметилсульфидных лигандов до  $[\text{Ta}_2(\text{dto})_2\text{Cl}_6]$  [57]. Замещение диметилсульфидных лигандов на гексаметилтриаминофосфин дает кластер состава  $[\text{Ta}_2(\text{Me}_2\text{S})((\text{Me}_2\text{N})_3\text{P})_2\text{Cl}_6]$  [84].



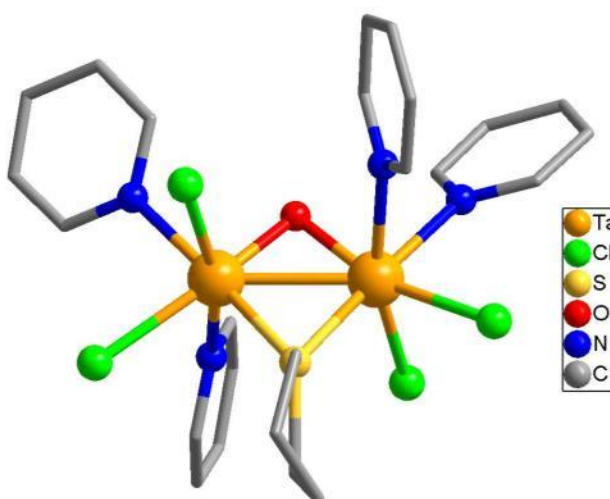
**Рис. 50** Строение комплекса  $[\text{Ta}_2(\text{Me}_2\text{S})((\text{Me}_2\text{N})_3\text{P})_2\text{Cl}_6]$

Использование бидентатного стерически затрудненного лиганда *dppe* приводит к димеру из связанных кластеров  $[\{\text{Ta}_2(\text{THT})\text{Cl}_6\}_2(\text{dppe})_2]$  (рис. 51) [85]. А замещение на *dppe* в смеси толуол/хлористый метилен приводит к смеси  $[\text{Ta}_2(\text{dmpe})_2\text{Cl}_6]$  (выход 85% по металлу) и следовых количеств  $[\text{Ta}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Me}_2\text{S})(\text{dmpe})_2\text{Cl}_4]\text{Cl}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$  (рис. 51)– продукта гидролиза следами воды [86], интересным фактом является сохранение фрагмента  $\text{Ta}=\text{Ta}$  даже в присутствии гидроксо-мостика в координационной сфере.



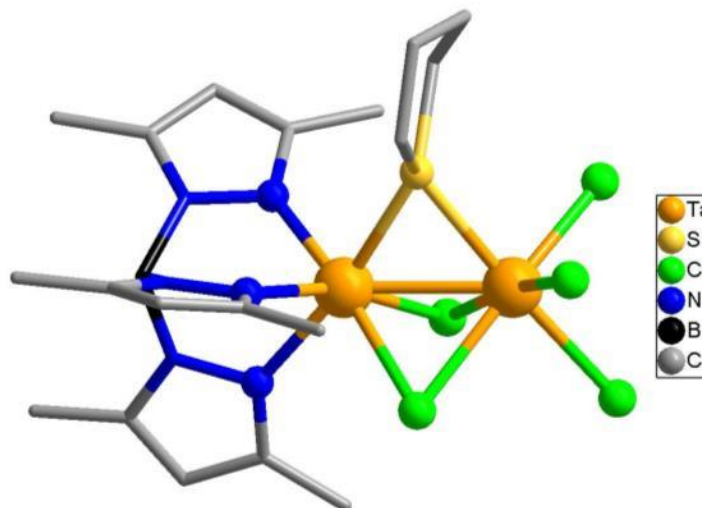
**Рис. 51** Строение комплекса  $[\{\text{Ta}_2(\text{THT})\text{Cl}_6\}_2(\text{dppe})_2]$  (слева) и катиона  $[\text{Ta}_2(\text{OH})(\text{Me}_2\text{S})(\text{dmpe})_2\text{Cl}_4]^+$  (справа)

Позже к этому примеру были добавлены и другие: так в реакции  $[\text{Ta}_2(\text{Me}_2\text{S})(\text{THF})_2\text{Cl}_6]$  с пивалатом лития в THF получается *in situ* вышеописанный кластер  $[\text{Ta}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})(\text{Me}_2\text{S})(\text{THF})_2\text{Cl}_5]$ , который восстанавливается амальгамой натрия в присутствии dmpe до  $[\text{Ta}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Me}_2\text{S})(\text{dmpe})_2\text{Cl}_4]$ , кроме того  $[\text{Ta}_2(\text{THT})(\text{THF})_2\text{Cl}_6]$  восстанавливается в присутствии 1,1-бис(дифенилфосфин)этилена и пиридина в толуоле с образованием  $[\text{Ta}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-THT})\text{Py}_4\text{Cl}_4]$  [87].



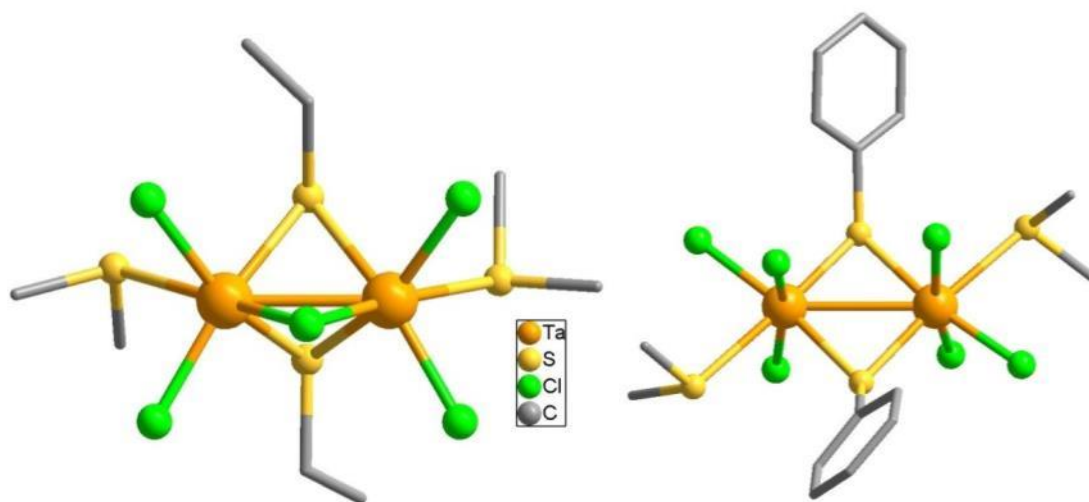
**Рис. 52** Строение комплекса  $[\text{Ta}_2\text{O}(\text{THT})\text{Py}_4\text{Cl}_4]$

Поскольку у каждого атома тантала в комплексах  $[\text{Ta}_2\text{L}_3\text{Cl}_6]$  имеется по три терминальных лиганда, можно использовать скорпионатный заместитель для полного фронтального «закрытия» атома, так трис(3,5-диметил)пиразолилборат калия (КТр) реагирует с  $[\text{Ta}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6]$  с образованием  $[\text{Ta}_2(\text{THT})(\text{Tp})\text{Cl}_5]$  [88].



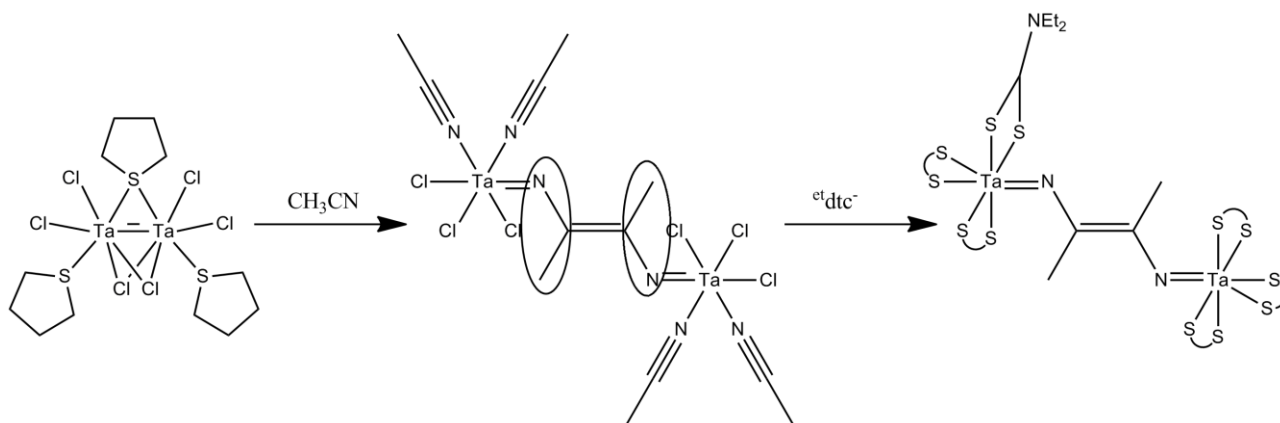
**Рис. 53** Строение комплекса  $[\text{Ta}_2(\text{THT})(\text{Tp})\text{Cl}_5]$

Окислительное присоединение  $\text{Et}_2\text{S}_2$  к  $[\text{Ta}^{\text{III}}_2(\text{Me}_2\text{S})_3\text{Cl}_6]$  ведет к образованию  $[\text{Ta}^{\text{IV}}(\text{SEt})_2(\text{Me}_2\text{S})_2\text{Cl}_6]$  (рис. 54) [89]. Несмотря на кажущуюся аналогичную природу диэтил- и диметилдисульфидов, последний не вступает в реакцию окислительного присоединения к  $[\text{Ta}_2(\text{Me}_2\text{S})_3\text{Cl}_6]$ , их взаимодействие в толуоле в присутствии  $\text{Me}_2\text{S}$  приводит к следовым количествам  $[\text{Ta}_2(\text{Me}_2\text{S})_4\text{Cl}_6]$ , топология которого отлична от исходного кластера, бóльшая же часть исходного кластера не претерпевает никаких превращений [57]. Присоединение дифенилдисульфида – изоструктурный комплексу с этилмеркаптидом  $[\text{Ta}_2(\text{SPh})_2(\text{Me}_2\text{S})_2\text{Cl}_6]$  (рис. 54) [90], присоединение азобензола –  $[\text{Ta}^{\text{V}}_2(\text{NPh})_2(\text{Me}_2\text{S})_2\text{Cl}_6]$  [91].



**Рис. 54** Строение комплексов  $[\text{Ta}(\text{SEt})_2(\text{Me}_2\text{S})_2\text{Cl}_6]$  (слева) и  $[\text{Ta}_2(\text{SPh})_2(\text{Me}_2\text{S})_2\text{Cl}_6]$  (справа)

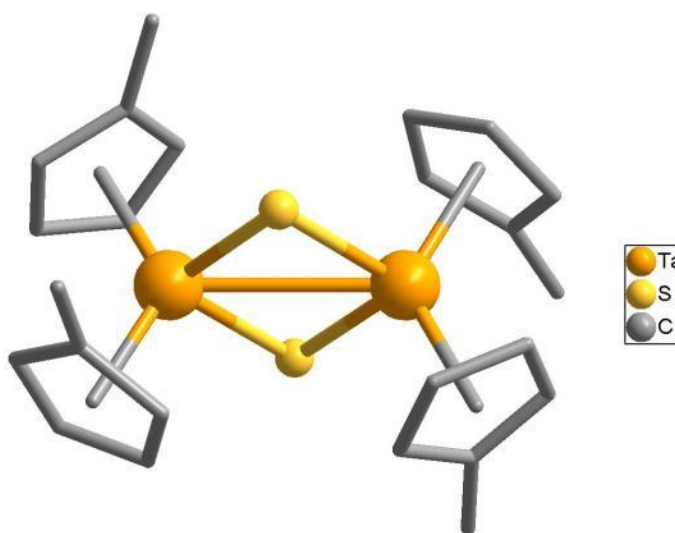
Присоединение к  $[\text{Ta}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6]$  метил-, этил- и изопропилцианидов приводит к разрыву связи металл–металл с образованием  $\text{Ta}=\text{N}-\text{CR}=\text{CR}-\text{N}=\text{Ta}$  фрагмента, в то время как третбутил- и бензилцианиды не вступают в реакцию. Эти соединения гораздо устойчивее к протонному сольволизу и замене лигандов, чем исходный кластер –  $[\text{Ta}^{\text{V}}_2(\text{N}_2\text{C}_2\text{Et}_2)(\text{EtCN})_4\text{Cl}_6]$  реагирует с диэтилдитиокарбамат-ионом давая устойчивый на воздухе  $[\text{Ta}^{\text{V}}_2(\text{N}_2\text{C}_2\text{Et}_2)(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_6]$  (см. схему на рис. 55) [92]. Эта реакция не имеет аналогов в химии других металлов, ближайшей является реакция присоединения бензонитрила к  $\text{Cr}^{*}_2\text{Zr}$  или димеризация  $\text{Cr}_2\text{TiR}$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ , *o*-, *m*-, *p*-Tol, Bn, Cl), однако топология продуктов заметно отличается [93].



**Рис. 55** Реакция  $[\text{Ta}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6]$  с ацетонитрилом, выделены сконденсировавшиеся в мостик молекулы ацетонитрила

Восстановление  $[\text{Ta}^{\text{III}}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6]$  амальгамой натрия в тетрагидрофуране приводит к  $\text{Na}_2[\text{Ta}^{\text{II}}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6] \cdot n\text{THF}$ , в присутствии  $\text{LiCl}$  образуется  $(\text{LiTHF}_2)_2[\text{Ta}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6]$ , а в присутствии  $\text{Et}_4\text{NCl}$  -  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Ta}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6]$ . Поскольку эти соединения, как и  $[\text{Nb}_2(\text{THT})_3\text{Cl}_6]^{2-}$ , диамагнитны, следует предположить, что в них реализуется тройная связь металл–металл [94]. Также эти соединения могут быть получены и напрямую из  $\text{TaCl}_5$ , минуя стадию выделения кластера  $\text{Ta}^{\text{III}}$ . В аналогичные реакции восстановления вступает и  $[\text{Ta}^{\text{III}}_2(\text{THT})_3\text{Br}_6]$ , давая соответствующие бромидные кластеры  $\text{Ta}^{\text{II}}$  [53].

Изучению танталоценовых кластеров с серосодержащими лигандами на сегодняшний день посвящена всего одна статья:  $(\text{Cp}')_2\text{Ta}(\text{H})\text{CO}$  реагирует с серой в толуоле при  $-50^\circ\text{C}$  с внедрением серы по связи металл–гидрид и образованием моноядерного  $(\text{Cp}')_2\text{Ta}(\text{SH})\text{CO}$ , аналогично внедряется и теллур,  $\text{CS}_2$  также внедряется по связи металл–гидрид с образованием моноядерного дитиоформиата  $[(\text{Cp}')_2\text{Ta}(\text{CO})\text{S}_2\text{CH}]$ , эти соединения не были исследованы РСА, а только при помощи ЯМР на  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , а так же низкотемпературной ИК-спектроскопии. В реакции с  $\text{COS}$  карбонильная группа элиминируется и происходит конденсация фрагментов в кластер  $[(\text{Cp}')_4\text{Ta}^{\text{IV}}_2\text{S}_2]$ , охарактеризованный структурно [95].

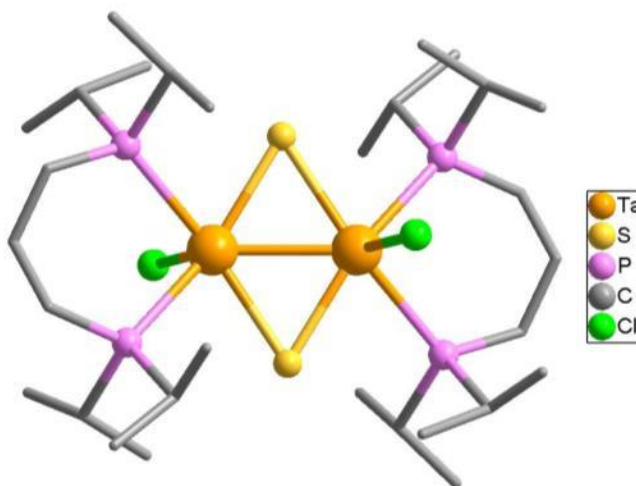


**Рис. 56** Строение комплекса  $[\text{Cp}'_4\text{Ta}_2\text{S}_2]$

Восстановление  $\text{TaCl}_5$  амальгамой натрия в присутствии дифенилдисульфида и диметилфенилфосфина в толуоле приводит к комплексу состава  $[\text{Ta}^{\text{IV}}_2\text{S}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4\text{Cl}_4]$  [58]. А восстановление  $\text{TaCl}_5$  в системе толуол/ТГФ амальгамой в присутствии  $\text{Li}_2\text{S}$

при последующем добавлении триметилфосфина дает изоструктурный ниобиевому  $[\text{Ta}_2\text{S}_2(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Cl}_4]$  (20%), а так же  $[\text{Ta}_4\text{S}_4(\text{Me}_3\text{P})_6\text{Cl}_8]$  (2%). Попытки получить эти комплексы отдельно, варьируя температуру и соотношения реагентов, не меняют продуктов [66]. Попытка восстановления кластера  $[\text{Ta}^{\text{III}}_2(\text{THT})(\text{THF})_2\text{Cl}_6]$  амальгамой в присутствии триметилфосфина приводит только к замещению терминальных лигандов и образованию  $[\text{Ta}_2\text{THT}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Cl}_6]$  [54].

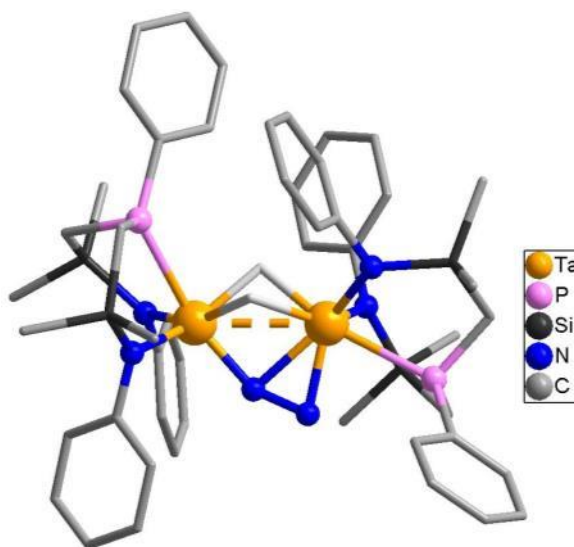
Реакция  $[\text{Ta}_2(\text{Me}_2\text{S})_3\text{Cl}_6]$  со стерически затрудненным 1,3-бис(диизопропилфосфино)пропаном приводит, по данным двумерного  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР, к смеси различных форм приблизительной формулы « $\text{Ta}_2(\text{d}^i\text{ppp})_2(\text{Me}_2\text{S})\text{Cl}_6$ » с неясной координацией фосфиновых лигандов, однако, если вести реакцию в присутствии амальгамы натрия и под давлением водорода (4 атм), то выделяется комплекс, имеющий в своем составе водород, состава  $[\text{Ta}_2\text{S}(\text{d}^i\text{ppp})_2\text{H}_4\text{Cl}_2]$  [96].



**Рис. 57** Строение комплекса  $[\text{Ta}_2\text{S}(\text{d}^i\text{ppp})_2\text{H}_4\text{Cl}_2]$

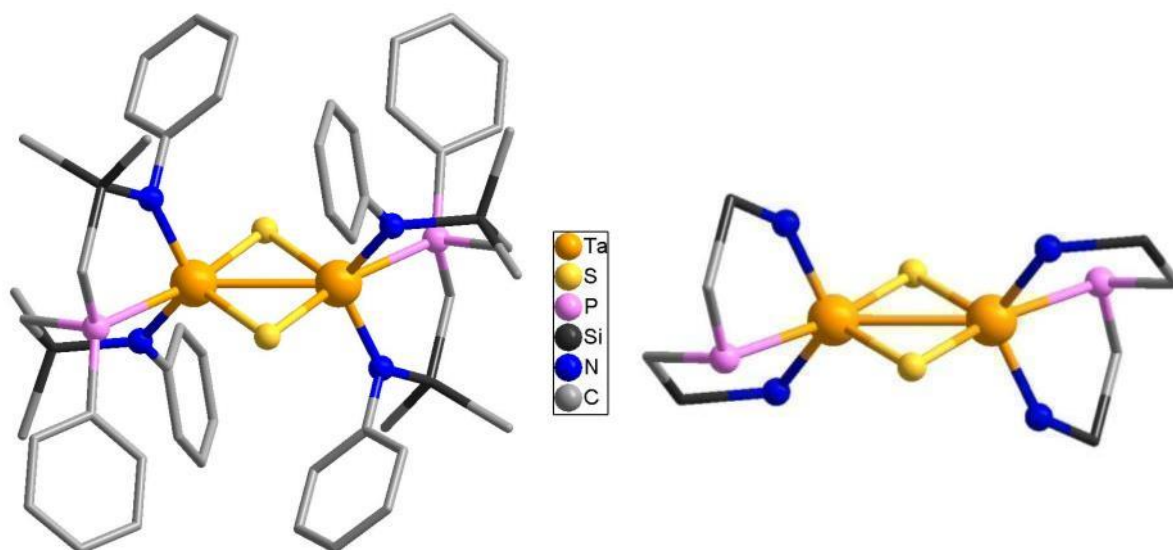
При взаимодействии  $\text{TaMe}_3\text{Cl}_2$  в диэтиловом эфире с  $\text{Li}_2\text{NPN} \cdot 2\text{THF}$  ( $\text{H}_2\text{NPN}$  – бис((диметил-анилиносилил)метил)фенилфосфин) при  $-78^\circ\text{C}$  образуется комплекс  $\text{NPNTa}^{\text{V}}\text{Me}_3$ , который восстанавливается в растворе водородом под давлением до  $[(\text{NPN})_2\text{Ta}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-H})_4]$ , добавление дейтерия в различной пропорции в водородную атмосферу приводит к полной серии изотопомеров от  $(\mu\text{-H})_4$  до  $(\mu\text{-D})_4$ . Пурпурный раствор кластера в толуоле реагирует с диазотом с образованием коричневого комплекса  $[(\text{NPN})_2\text{Ta}_2(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-N}_2)]$  с ассиметрично координированным диазотным лигандом, выход этого продукта может быть увеличен добавлением водорода в азотную атмосферу, но детальных исследований механизма влияния водорода не проводилось. В этом комплексе расстояние металл–металл составляет

2.830 Å, что может соответствовать и дистанции связывания, однако авторами постулируется отсутствие связи в данном случае, то есть система  $\text{Ta}^{\text{V}}-\text{Ta}^{\text{V}}$ , таким образом, диазотный лиганд должен находиться в состоянии  $\text{N}_2^{4-}$  [97].



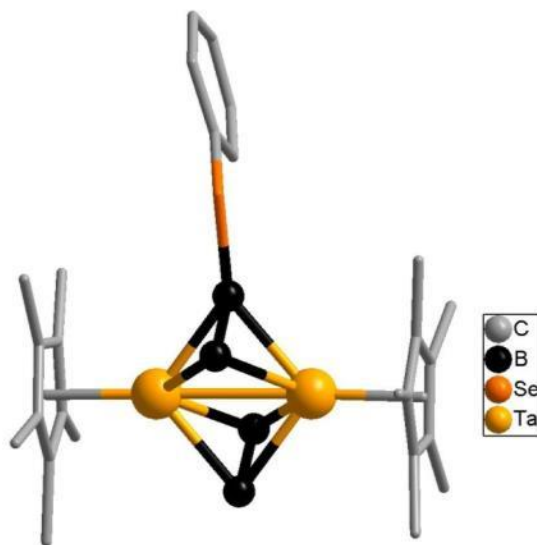
**Рис. 58** Строение комплекса  $[(\text{NPN})_2\text{Ta}_2(\text{H})_2(\text{N}_2)]$

Комплекс с координированным диазотом восстанавливает  $\text{CS}_2$  до метиленового фрагмента в комплексе  $[(\text{NPN})_2\text{Ta}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-CH}_2)]$ , который в свою очередь восстанавливается водородом до  $[(\text{NPN})_2\text{Ta}_2(\mu\text{-S})_2]$  и свободного метана. Кластер  $[(\text{NPN})_2\text{Ta}_2(\mu\text{-S})_2]$  может быть получен и напрямую из  $[(\text{NPN})_2\text{Ta}_2(\mu\text{-H})_4]$  и  $\text{CS}_2$  в диэтиловом эфире [98].



**Рис. 59** Строение комплекса  $[(\text{NPN})_2\text{Ta}_2(\mu\text{-S})_2]$ , справа показана координация NPN лигандов к ядру

При попытке построить тантал-борановый кластер с халькогенсодержащими лигандами из  $\text{Cr}^*\text{TaCl}_4$ , боргидрида лития и дифенилдиселенида получаются кластеры  $[\text{Cr}^*_2\text{Ta}_2(\mu\text{-B}_2\text{H}_6)(\mu\text{-B}_2\text{H}_5\text{SePh})]$  (рис. 60) и  $[\text{Cr}^*_2\text{Ta}_2(\mu\text{-B}_5\text{H}_{11})]$  не имеющие в структуре связи Ta–Se [19].



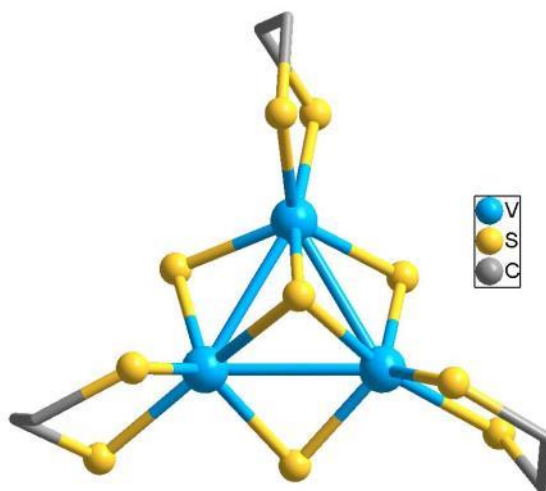
**Рис. 60** Строение комплекса  $[\text{Cr}^*_2\text{Ta}_2(\text{B}_2\text{H}_6)(\text{B}_2\text{H}_5\text{SePh})]$

## 1.2 Трехъядерные кластеры металлов пятой группы

Среди трехъядерных кластеров V, Nb и Ta не встречается незамкнутая топология, все кластеры в этом разделе – треугольные.

### 1.2.1 Треугольные комплексы ванадия

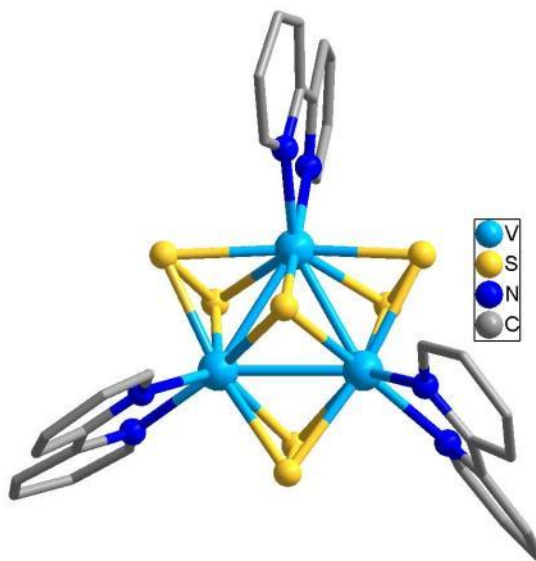
Распространённые в химии Mo и W халькогенидные комплексы, содержащие кластерные фрагменты  $M_3Q_4$  и  $M_3Q_7$ , представлены лишь единичными примерами сульфидных кластеров ванадия. Чёрные кристаллы  $(Et_4N)_3[V_3S_4(edt)_3] \cdot 2CH_3CN$  (рис. 61) выделены из реакционной смеси, содержащей  $Na_2S_2C_2H_4$  ( $Na_2edt$ ),  $Et_4NBr$ ,  $VCl_3$  и серу с выходом 20 %. Атомы ванадия образуют треугольник с длинами связей V–V 2.89 – 2.92 Å. Идеализированная симметрия кластера  $V_3(\mu_3-S)(\mu-S)_3^{3+} - C_{3v}$ . Без учета связей металл–металл координация вокруг каждого атома ванадия может быть описана как тригонально-пирамидальная. Структурные данные говорят об эквивалентности трех атомов ванадия и не подтверждают локализованно-валентное описание в терминах  $V^{III}V_2^{IV}$ . По данным циклической вольтамперометрии кластер можно обратимо восстановить или окислить в одноэлектронных процессах; значения  $E_r$  в ацетонитриле для пары 3–/4– составляют –1.51 В, и –0.63 В для пары 2–/3– (относительно нормального водородного электрода). Кроме того, наблюдается необратимое восстановление при 0.00 В [34].



**Рис. 61** Строение аниона  $[V_3S_4(edt)_3]^{3-}$

Ванадий образует также кластеры с дисульфидными мостиками типа  $V_3(\mu_3-S)(\mu-S_2)_3^{n+}$  ( $n = 1, 2$ ). Реакция  $[V(SPh)_2(bpy)_2]PF_6$  с серой в ацетонитриле даёт  $[V_3S_7(bpy)_3]PF_6$

(рис. 62) с выходом 35 – 40 %. В этом производном  $V^{III}$  расстояния металл–металл составляют 2.75 – 2.78 Å, и шесть электронов принимают участие в образовании трёх связей между атомами ванадия. Квантовохимические расчёты показывают, что в этом кластере ВЗМО и НВМО локализованы на атомах металла. Кластер диамагнитен как в растворе, так и в твёрдом теле. Циклическая вольтамперометрия даёт волну обратимого одноэлектронного окисления при –0.47 В (относительно пары  $Fc^+/Fc$  в ацетонитриле) [99].



**Рис. 62** Строение аниона  $[V_3S_7(bpy)_3]^-$

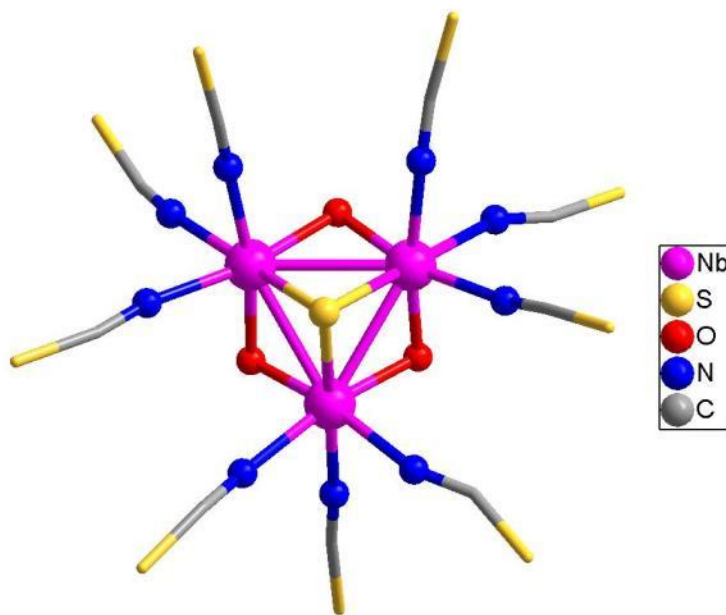
Соответственно, отвечающий окисленной форме кластерный фрагмент  $V_3S_7^{2+}$  найден в структуре черных кристаллов  $(Et_4N)[V_3S_7(^{me}dte)_3]$ , полученных из  $(NH_4)_3VS_4$ ,  $CuCl$ ,  $NaSPh$ ,  $Na^{me}dte$  и  $Et_4NCl$  в диметилформамиде с выходом лишь 3 %. Этот кластер устойчив на воздухе, как в твёрдом теле, так и в растворе. Вещество парамагнитно,  $\mu_{eff} = 1.76$  В.М. при 300 К. В ИК спектре полоса при 442  $cm^{-1}$  отнесена к  $\mu_3-S$ , при 554  $cm^{-1}$  – к группировке S–S, в то время как колебание V–дитиокарбаматный лиганд проявляется при 354  $cm^{-1}$ . Атомы ванадия идентичны, расстояния V–V 2.74 – 2.75 Å. Циклическая вольтамперометрия показывает обратимое восстановление при –1.09 В и обратимое окисление при 0.04 В [100]. Сборка кластера  $V_3S_7^{2+}$  может быть осуществлена и в отсутствие Cu(I). Тиованадат аммония  $(NH_4)_3VS_4$  реагирует с  $(HOCH_2CH_2)_2NCS_2Na$  и  $Et_4NCl$  в метаноле с образованием черного  $(Et_4N)[V_3S_7(HOCH_2CH_2)_2NCS_2)_3]$  с выходом 19 %. Выход возрастает, если пропускать ток сероводорода через реакционную смесь. Так, дитиокарбаматный комплекс  $(Et_4N)[V_3S_7(Et_2NCS_2)_3]$  образуется из тиованадата аммония,  $Na^{et}dte$ ,  $Et_4NCl$  и

дитиотреитола ( $C_4H_{10}O_2S_2$ ). Он также был структурно охарактеризован. Все три дитиокарбаматных комплекса ведут себя при циклической вольтамперометрии очень похоже [101].

В чёрном, неустойчивом на воздухе  $(Et_4N)[V_3(\mu-O)_2(\mu-S)_2(O)(Et_2NCS_2)_4]$  только два атома ванадия находятся достаточно близко для образования связи металл–металл (2.715 Å). Третий атом ванадия присутствует в виде ванадила,  $VO^{2+}$ , и ЭПР спектр комплекса напоминает ЭПР спектр  $[VO(edt)_2]^{2-}$ . В ИК спектре полоса при  $971\text{ см}^{-1}$  отнесена к связи  $V=O$  в ванадильной группировке, а полоса при  $844\text{ см}^{-1}$  – к мостику  $V-O-V$ . Это соединение было получено из  $VCl_3$ ,  $Li_2S$ ,  $Et_4NBr$  и  $Na^{et}dte \cdot 3H_2O$  (в мольном соотношении 1:2:1:1 в ацетонитриле). Спектр ЯМР на  $^{51}V$  показывает два сигнала – при  $-389$  и  $-519$  м.д. [102].

### 1.2.2 Треугольные комплексы ниобия

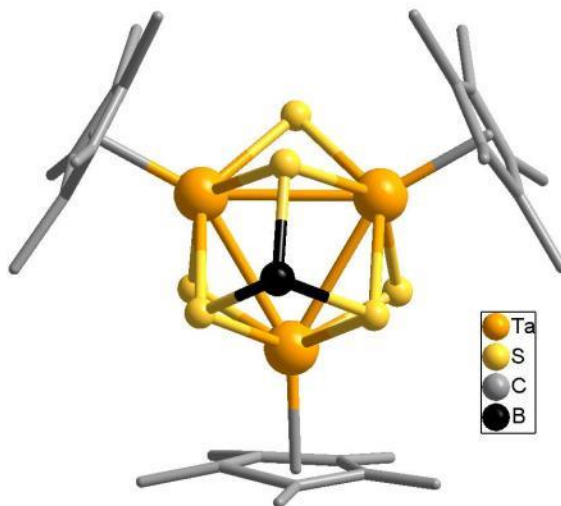
Единственный пример треугольного кластера ниобия с халькоген-донорным лигандом –  $(NH_4)_3(Me_4N)_3[Nb_3(\mu_3-S)(\mu-O)_3(NCS)_9]$ , получается при обработке роданидом аммония продукта предположительного состава  $[Nb_3(\mu_3-Cl)(\mu_2-O)_3](H_2O)_9]^{4+}$ , получающегося в реакции  $[Nb_2(THT)_3Cl_6]$  с соляной кислотой в ТГФ [103].



**Рис. 63** Строение аниона  $[Nb_3O_3S(NCS)_9]^{6-}$

### 1.2.3 Треугольные комплексы тантала

Восстановление  $\text{Cr}^*\text{Ta}^{\text{V}}\text{S}(\text{SCPh}_3)\text{Cl}$  боргидридом натрия в ТГФ приводит к единственному примеру среди танталовых комплексов –  $[\text{Cr}^*\text{Ta}_3(\mu_3\text{-S}_3\text{BH})(\mu\text{-S})_3]$  [104].

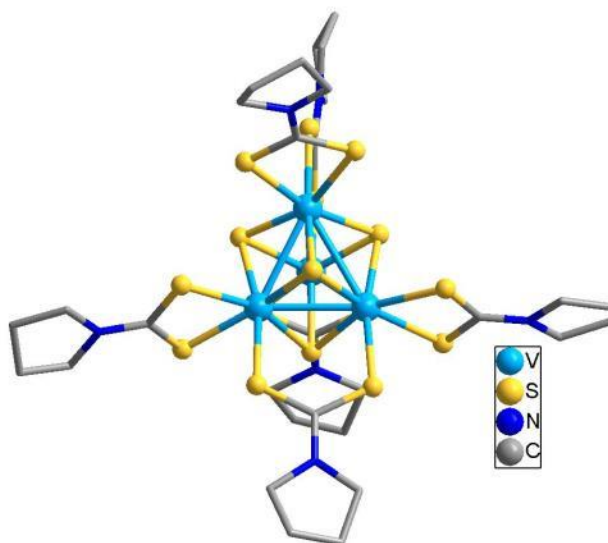


**Рис. 64** Строение комплекса  $[\text{Cr}^*\text{Ta}_3\text{S}_3(\text{S}_3\text{BH})]$

## 1.3 Четырехъядерные кластеры металлов пятой группы

### 1.3.1 Четырехъядерные комплексы ванадия

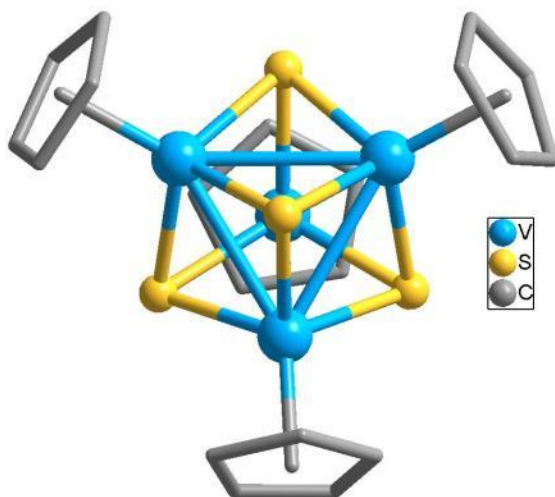
Тетраэдры  $\text{V}_4$  присутствуют в кубановых кластерах  $\text{V}_4\text{Q}_4$ . Дитиокарбаматный комплекс  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{V}_4\text{S}_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_6]$  получен с 67 % выходом из  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{NH}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{VS}_4$  и  $\text{Ph}_3\text{P}$  в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$  в ацетонитриле при комнатной температуре.



**Рис. 65** Строение аниона  $[\text{V}_4\text{S}_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_6]^-$

Расстояния V–S варьируют в пределах 2.27 – 2.33 Å, а расстояния V–V (2.77 – 3.00 Å) указывают на частичное связывание, для которого в кластере  $V_4S_4^{5+}$  есть 7 электронов [105].

Циклопентадиенильные кубановые кластеры для ванадия известны давно и могут быть получены различными способами. Окислительное сульфирование происходит при кипячении  $[(Cr')_2V]$  с  $t$ -BuSH в гептане, при этом образуется смесь устойчивых на воздухе кубанового  $[Cr'_4V_4S_4]$  и бипирамидального  $[Cr'_5V_5S_6]$  кластеров (см. рис. 69). [106]. Менее растворимый незамещенный аналог  $[Cr_4V_4S_4]$  (рис. 66) образуется из ванадоцена и  $CH_3C(S)SH$  с выходом 47 % (реакция завершается за 4 суток) [107]. Этот же кластер был получен при обработке раствора ванадоцена в ТГФ сероводородом при комнатной температуре [108].



**Рис. 66** Строение комплекса  $[Cr_4V_4S_4]$

Другой подход состоит в конденсации биядерных комплексов ванадия. Отщепление серы трибутилфосфином от  $[Cr'_2V_2(\mu-\eta^1-S_2)(\mu-S)_2]$  даёт смесь  $[Cr'_4V_4S_4]$  и  $[Cr'_5V_5S_6]$  [109].  $[Cr_4V_4S_4]$  получается аналогично. Реакция ванадоцена с  $[Cr'_2V_2(\mu-\eta^1-S_2)(\mu-S)_2]$  даёт смесь продуктов  $[Cr'_xCr_{4-x}V_4S_4]$ , которые были идентифицированы по ПМР и масс-спектрам [109, 110]. Эти кластеры имеют 8 электронов для связывания металл–металл и парамагнитны в соответствии с порядком заселения орбиталей  $a_1^2 + e^4 + 1t_2^2$ . В масс-спектре  $[(Cr')_4V_4S_4]$  имеется пик молекулярного иона и продуктов последовательной потери им циклопентадиенильных колец, вплоть до пика  $V_4S_4^+$ , что может свидетельствовать о высокой устойчивости этой кластерной группировки.

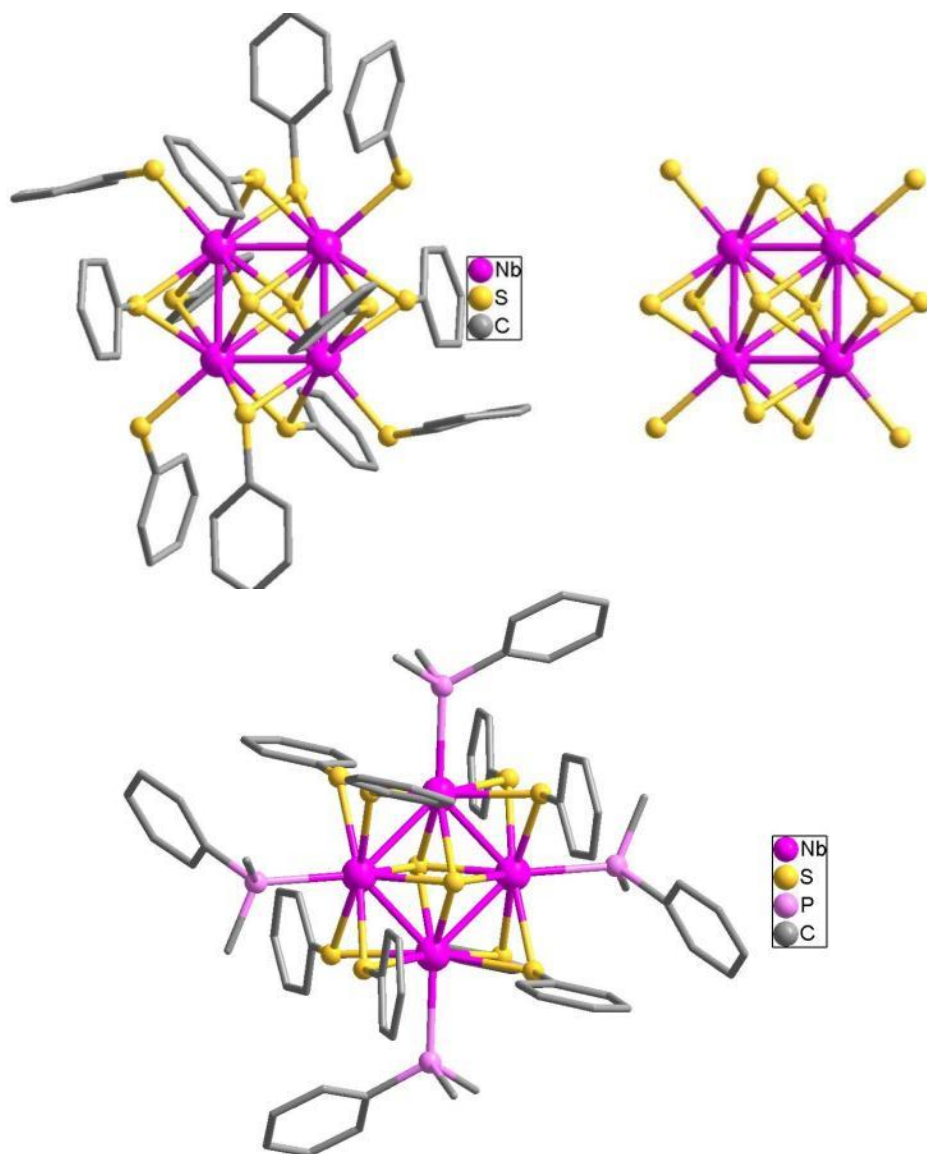
Рентгеноструктурный анализ этого кластера выявил наличие правильного тетраэдра  $V_4$  ( $V-V$  2.88 Å,  $V-S$  2.30 Å) [106, 111]. Циклопентадиенильный комплекс  $[Cr_4V_4S_4]$  обладает очень сходной геометрией [107]. Хотя данные циклической вольтамперометрии показывают, что  $[Cr'_4V_4S_4]$  теряет последовательно четыре электрона, только продукт одноэлектронного окисления удалось выделить в виде соли  $[(Cr')_4V_4S_4]BF_4$  при окислении исходного кубанового кластера с помощью  $Ph_3CBF_4$ . В катионе  $[(Cr')_4V_4S_4]^+$ , по данным рентгеноструктурного анализа, расстояния  $V-V$  и  $V-S$  меняются незначительно по сравнению с нейтральным кубановым кластером и составляют 2.86 и 2.30 Å, соответственно [110].

Если реакцию между  $VCl_3$ ,  $Li_2S$ ,  $Na_2edt$  и  $Et_4NBr$  в ацетонитриле проводить при соотношении реагентов ином, чем использовалось для получения  $[V_3S_4(edt)_3]^{3-}$  [34], образуется  $[V_4S_2(SCH_2CH_2S)_6]^{2-}$ . В нём четыре атома ванадия связаны с двумя  $\mu_3-S$  мостиками. Расстояния  $V-V$  варьируют в пределах 2.77–3.30 Å. Атомы ванадия и серы образуют вместе группировку  $V_4S_{14}$ , напоминающую фрагмент структуры  $Li_xVS_2$ . Как и литиевый интеркалат дисульфида ванадия,  $[V_4S_2(SCH_2CH_2S)_6]^{2-}$  может служить электронным резервуаром: он обратимо окисляется при 0.00 В и обратимо восстанавливается в две последовательные стадии при –0.41 и –0.97 В (относительно насыщенного каломельного электрода) [112].

### 1.3.2 Четырехъядерные комплексы ниобия

В отличие от кластеров ванадия, которые построены в виде тетраэдра, дополненного до кубана четырьмя  $\mu_3-S$  мостиками, все три примера кластеров  $Nb_4$  квадратные с двумя  $\mu_4-S$  мостиками над и под плоскостью металлов.

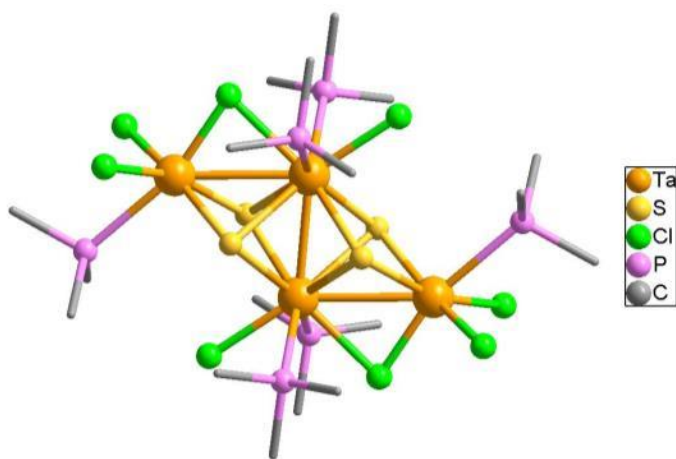
Реакция  $[Nb^{III}_2(Me_2S)_3Cl_6]$  с  $LiSPh \cdot THF$  в толуоле приводит к димеризации кластера в  $Li_4[Nb^{III}_4(\mu_4-S)_2(SPh)_{12}] \cdot 4THF$ , расстояние металл–металл в этом соединении закономерно возрастает при переходе от двойной связи (2.695 Å) к одинарной (2.826 Å) [113]. Квадратные кластеры  $[Nb^{III}_4(\mu_4-S)_2(SPh)_8(Me_3P)_4]$  и  $[Nb^{III}_4(\mu_4-S)_2(SPh)_8(Me_2PhP)_4]$  (рис. 67) получают напрямую восстановлением  $NbCl_5$  амальгамой натрия в присутствии дифенилдисульфида с последующим добавлением соответствующего фосфина, длины связей в этих кластерах соответствуют ядру  $\{Nb_4S_2\}^{8+}$  описанному в предыдущей работе [114].



**Рис. 67** Строение комплексов  $[\text{Nb}_4\text{S}_2(\text{SPh})_{12}]$  (слева) и  $[\text{Nb}_4\text{S}_2(\text{SPh})_8(\text{Me}_2\text{PhP})_4]$  (внизу), справа показана топология общего металлоостова  $\{\text{Nb}_4(\mu_4\text{-S})_2(\mu_2\text{-S})_8\text{L}_4\}$  (L – S, P)

### 1.3.3 Четырехъядерные комплексы тантала

Следовые количества  $[\text{Ta}^{\text{IV}}_4\text{S}_4(\text{Me}_3\text{P})_6\text{Cl}_8]$  (рис. 68) выделяются в результате реакции  $\text{TaCl}_5$  с  $\text{Li}_2\text{S}$  и амальгамой натрия после добавления  $\text{Me}_3\text{P}$ , основным же продуктом является биядерный  $[\text{Ta}_2\text{S}_2(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Cl}_4]$ . Этот кластер интересен тем, что имеет не тетраэдрическую и не квадратную топологию, а цепочечную с расстояниями Ta–Ta 3.09, 2.89, 3.09 Å [66].



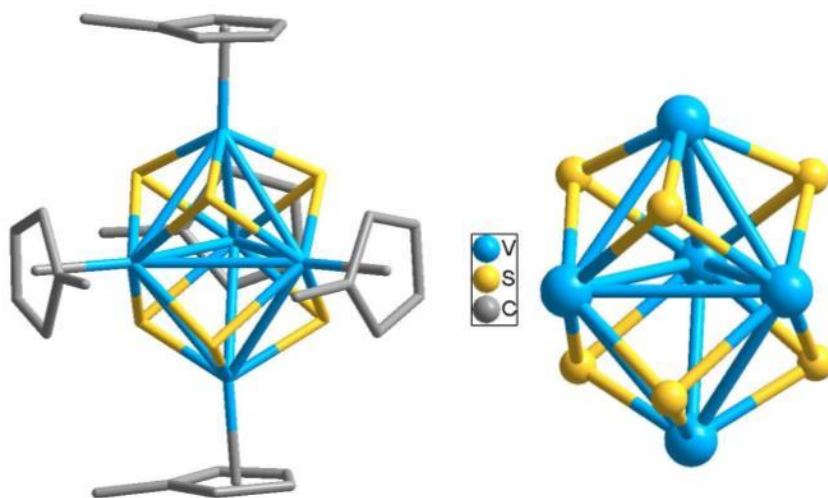
**Рис. 68** Строение комплекса  $[\text{Ta}_4\text{S}_4(\text{Me}_3\text{P})_6\text{Cl}_8]$

#### 1.4 Пятиядерные кластеры металлов пятой группы

Эта нуклеарность очень редка для высоковалентных кластеров, и чаще встречается в химии карбонильных соединений, среди всех металлов пятой группы есть только два примера подобных кластеров.

##### 1.4.1 Пятиядерные комплексы ванадия

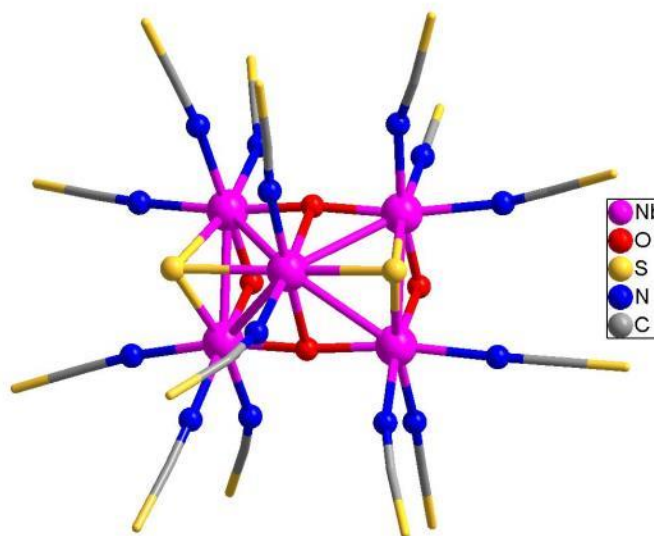
Присоединение продукта взаимодействия  $\text{Cr}'_2\text{V}$  и  $\text{HSCMe}_3$  к  $[\text{Cr}'_4\text{V}_4\text{S}_4]$  в кипящем гептане расширяет тетраэдрический металлоостов  $\{\text{V}_4\text{S}_4\}^{4+}$  до тригонально-бипирамидального  $\{\text{V}_5\text{S}_6\}^{5+}$ . Длины экваториальных связей V–V 3.19–3.22 Å, аксиальных – 3.05–3.08 Å [115]. При обработке  $[\text{Cr}'_2\text{V}_2\text{S}_4]$  трибутилфосфином кроме кубанового  $[\text{Cr}'_4\text{V}_4\text{S}_4]$  выделяется также и тригонально-бипирамидальный комплекс  $[\text{Cr}'_5\text{V}_5\text{S}_6]$  изоструктурный вышеописанному [109].



**Рис. 69** Строение комплекса  $[\text{Cr}'_5\text{V}_5\text{S}_6]$ , справа показан металлоостов отдельно

#### 1.4.2 Пятиядерные комплексы ниобия

Восстановление  $\text{NbCl}_5$  цинком в этаноле после добавления  $\text{HCl}$  и  $\text{Na}_2\text{S}$  приводит к сложной смеси  $[\text{Nb}_3(\mu_3\text{-Cl})(\mu_2\text{-O})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ,  $[\text{Nb}_4(\mu_4\text{-S})(\mu_2\text{-O})_5(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ ,  $[\text{Nb}_5(\mu_3\text{-S})_2(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{8+}$ , которые разделяются на ионообменной колонке. При добавлении  $\text{KNCS}$  и  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  выпадает  $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_6[\text{Nb}^{\text{IV}}_5\text{S}_2\text{O}_4(\text{NCS})_{14}] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  для которого была определена кристаллическая структура и измерена кинетика процесса обмена аква-лигандов на роданидные [116].



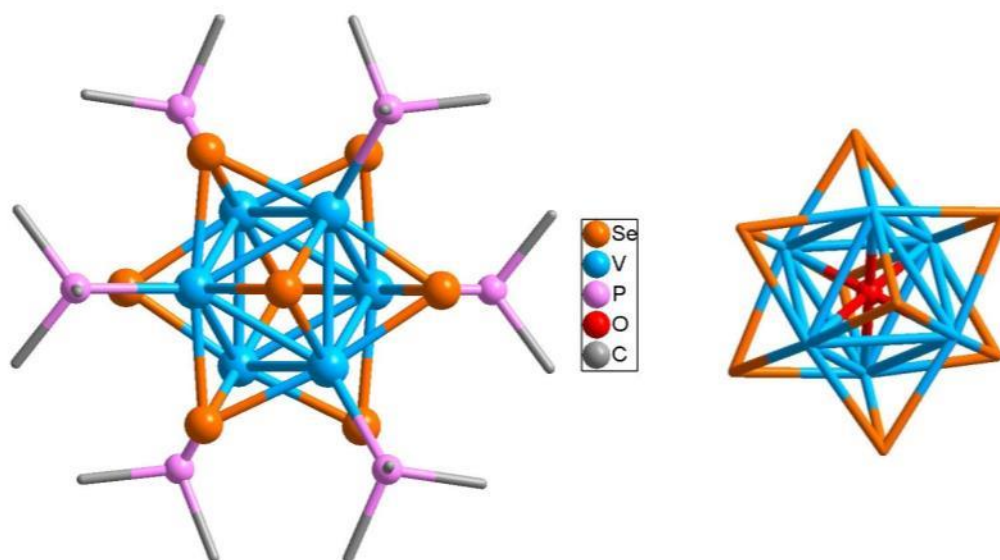
**Рис. 70** Строение аниона  $[\text{Nb}_5\text{S}_2\text{O}_4(\text{NCS})_{14}]^{6-}$

#### 1.5 Шестиядерные кластеры металлов пятой группы

Несмотря на богатейшую химию октаэдрических кластеров других переходных металлов (более ста примеров октаэдрических кластеров металлов 6 группы с халькогендонорными лигандами, большинство из которых получается функционализацией галогенсодержащих ядер) в химии металлов пятой группы примеров функционализированных кластеров Nb и Ta нет.

##### 1.5.1 Октаэдрические комплексы ванадия

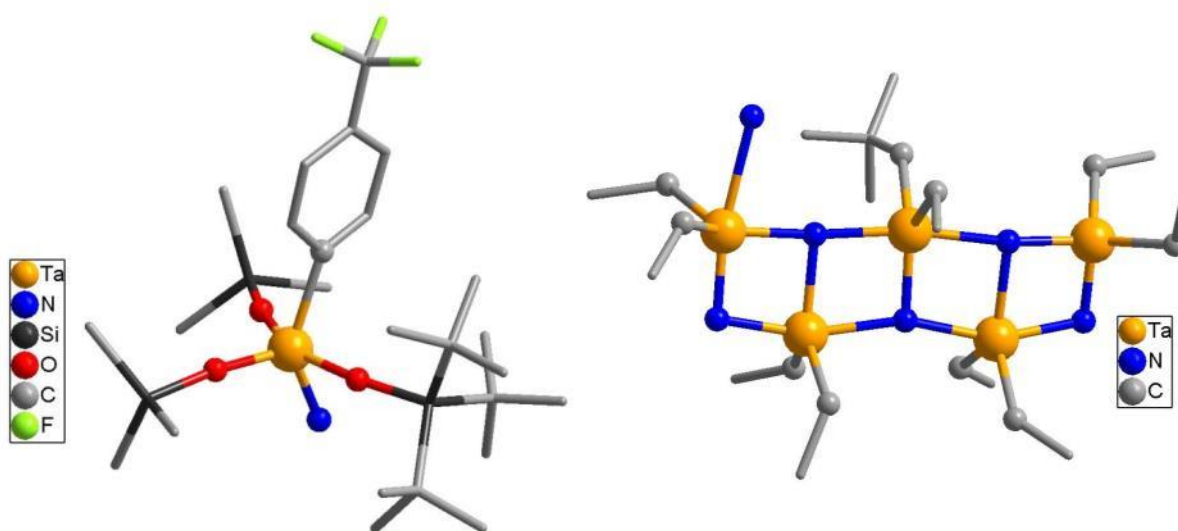
Обработка  $\text{CrV}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$  в ТГФ приводит к кислород-центрированному октаэдрическому  $[\text{V}^{\text{III}}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-Se})_8(\text{Me}_3\text{P})_6]$  (рис. 71), происхождение центрального атома кислорода из ТГФ или микропримесей растворителей/реагентов авторами не обсуждается, расстояния V–V лежат в интервале 2.79–2.94 Å [117].



**Рис. 71** Строение комплекса  $[V_6OSe_8(Me_3P)_6]$ , справа показан кислород-центрированный металлоостов

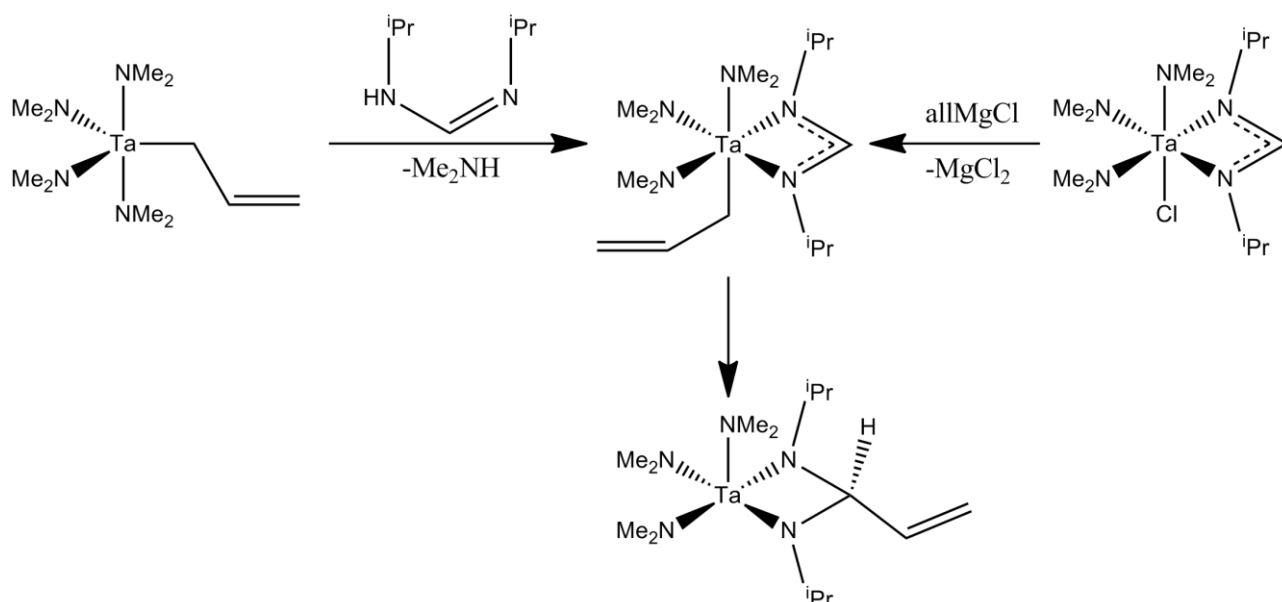
### 1.6 Амидные комплексы тантала с S-донорными лигандами

В отличие от богатой растворной химии амидных и аминовых лигандов с поздними d-металлами, в химии соединений тантала комплексов с лигандами  $NH_2^-$  или  $NH_3$  известно всего два –  $Ta(silox)_3(C_6H_4CF_3)NH_2$  (silox – трис-третбутилсилилоксид), который получается окислительным присоединением пара-трифторметиланилина к  $Ta(silox)_3$  [118], и  $(^{neo}Pen_2TaN)_5NH_3$  ( $^{neo}Pen$  – неопентил), который получается при взаимодействии  $^{neo}Pen_3TaCH^tBu$  с аммиаком [119].



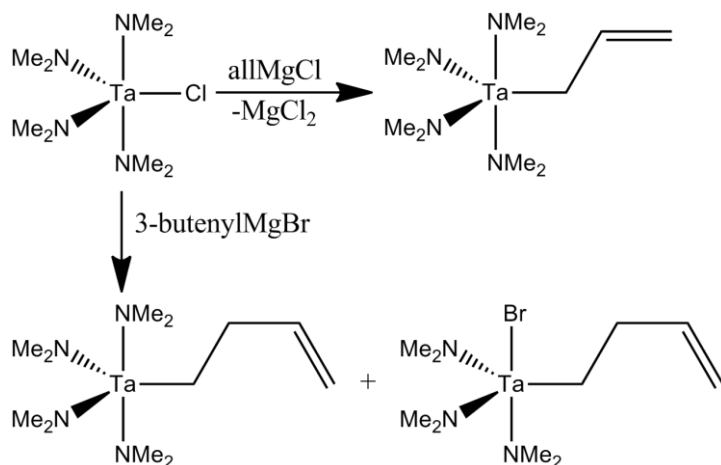
**Рис. 72** Строение комплексов  $Ta(silox)_3(C_6H_4CF_3)NH_2$  (слева) и  $(^{neo}Pen_2TaN)_5NH_3$  (справа), метильные группы удалены для наглядности

Молекулярные амиды тантала состава  $Ta(NH_2)_x(NH_3)_y$  не существуют без дополнительных поддерживающих лигандов, реакция  $TaCl_5$  или  $Ta_2O_5$  с  $NH_3$  или  $NH_4Cl$  при высокой температуре приводят к бинарным нитридам тантала различной стехиометрии [120, 121]. Реакции при комнатной температуре  $TaCl_5$  с вторичными аминами дают  $TaCl_3(NR_2)_3$  ( $R - Me, Et, {}^nPr$ ), с первичными аминами –  $TaCl_3(NHR)_3$  ( $R - Me, Et, {}^nPr, {}^nBu$ ), с третичными –  $TaCl_5(NMe_3)_2$  и  $TaCl_5(NEt_2)$  [122]. Нагревание в вакууме  $TaCl_3(NHMe)_2$  приводит к элиминированию при  $150^\circ C$  метиламина и образованию  $TaCl_3(NMe)$  [123]. Гомолептический же комплекс  $Ta(NMe_2)_5$  был получен из  $TaCl_5$  и  $LiNMe_2$  в пентане (аналогично получают и  $NEt_2, N^nPr_2, N^nBu_2, NMe^nBu, NC_5H_{10}$  производные), при нагревании в вакууме он диссоциирует до  $Ta(NMe_2)_4$  и, далее, до  $Ta(NMe)(NMe_2)_3$  [124]. Последующие исследования показывают, что кроме основного продукта, в этой реакции получается и более сложное соединение  $Ta(\eta^2-MeNCH_2NMe_2)(NMe_2)_4$  с выходом до 5%, строение лиганда подтверждает ЯМР комплекса и ЯМР продуктов гидролиза, среди которых обнаруживается не только диметиламин, но и диметил(метиламинометил)амин. Процесс формирования димерного лиганда из двух амидных остатков можно представить как атаку  $\alpha$ -депротонированного амида по второму лиганду. Проверка этой реакции при помощи ЯМР при разных температурах без координации к металлу показывает, что *in situ* получаемый имид  $CH_2=NMe$  не реагирует с  $Ta(NMe_2)_5$ , из этого можно заключить, что реакция происходит, только когда внутри координационной сферы находятся и нуклеофил, и электрофил. Аналогичный процесс происходит и в случае реакции с  $TaCl(NMe_2)_4$ , и с  $TaCl_2(NMe_2)_3$ , однако выходы сложного комплекса значительно падают в пользу  $Ta(NMe_2)_5$  [125]. В химии амидных комплексов тантала есть примеры и более сложных внутрисферных реакций, так *fac*- $Ta(NMe_3)_3CH(all)({}^iPrN)_2$  получается при взаимодействии  $Ta(all)(NMe_2)_4$  (*all* - аллил) с 1,3-диизопропиламидином, реакция идет предположительно через образование металлоорганического интермедиата *fac*- $Ta(NMe_2)_3(all)(CH({}^iPrN)_2)$ , соседние лиганды в котором претерпевают конденсацию Кляйзена. Тот же продукт получается и при введении лигандов в обратном порядке – реакции  $Ta(NMe_2)_3CH({}^iPrN)_2Cl$  с аллилмагниихлоридом.



**Рис. 73** Получение комплекса  $fac\text{-Ta}(\text{NMe}_2)_3\text{CH}(\text{all})(i\text{PrN})_2$

Интересным фактом является лабильность лигандов в  $\text{TaCl}(\text{NMe}_2)_4$ , так в реакции с аллилмагниихлоридом получается только один продукт –  $\text{Ta}(\text{all})(\text{NMe}_2)_4$ , а в реакции с 3-бутенилмагниибромидом смесь  $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_4(\eta^1\text{-3-butenyl})$  и  $\text{TaBr}(\text{NMe}_2)_3(\eta^1\text{-3-butenyl})$  в соотношении 4:1 [126].



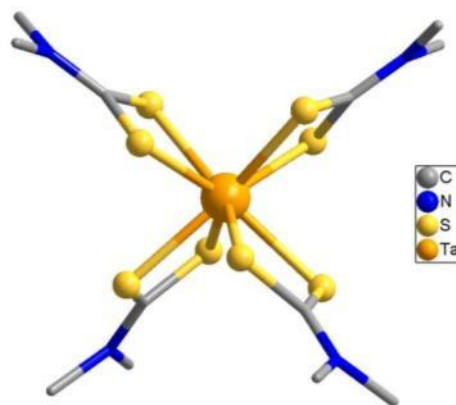
**Рис. 74** Превращения комплекса  $\text{TaCl}(\text{NMe}_2)_4$

При использовании более сложного производного  $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_4(\text{pivam})$  (pivam – N-пивалоил-2,6-диизопропиланилид) можно проводить каталитическое гидроаминоалкилирование различных сложных субстратов до  $\alpha$ - и  $\beta$ -замещенных азотсодержащих гетероциклов, однако детальный механизм авторами исследован не был [127].

Первые, посвященные дитиокарбаматным комплексам тантала, работы закономерно проводились в сравнении с ниобиевыми комплексами, но эти работы весьма стары, и их данные весьма сомнительны из-за отсутствия данных РСА. Так Брэдли и Гитлиц утверждают о получении  $\text{Ta}^{\text{V}}(\text{me}^{\text{d}}\text{tc})_5$  из  $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$  и  $\text{CS}_2$ , весьма сомнительно, что ион  $\text{Ta}^{5+}$  может быть координированным десятью атомами серы пяти лигандов. Еще сомнительнее выглядит утверждение о получении  $\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{dtc})_4$  (*sic!*) из  $\text{Nb}^{\text{V}}(\text{NMe}_2)_5$  и  $\text{CS}_2$ . Как известно, соединения ниобия +5 очень устойчивы к восстановлению, и мнение о самопроизвольном восстановлении только из соображений стерических затруднений без структурных доказательств и элементного анализа, на основании одного лишь анализа ИК-спектров, которые к тому же не приводятся в статье, как и методика синтеза, выглядит голословным. Особенно в свете того факта, что моноядерные комплексы  $\text{Nb}^{\text{IV}}$  – предельно неустойчивые соединения, чувствительные к влаге и кислороду [128]. Впоследствии ни один из заявленных авторами комплексов охарактеризован структурно не был. В этой работе авторы ссылаются на работу по элементоорганической химии, где описывается внедрение  $\text{CS}_2$  по связи  $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{NMe}_2$  с образованием монокоординированного (не хелатирующего) фрагмента в молекуле  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{me}^{\text{d}}\text{tc})$  подобного сложноэфирной группировке [129, 130], однако насколько уместна в данном случае аналогия поведения связи  $\text{Sn}-\text{N}$  и  $\text{Ta}-\text{N}$  остается под вопросом. Также о получении  $\text{Ta}(\text{et}^{\text{d}}\text{tc})_5$  и  $\text{Nb}(\text{et}^{\text{d}}\text{tc})_4$  замещением хлоридов в ацетонитриле (также с самопроизвольным восстановлением  $\text{Nb}^{\text{V}}$ ) сообщали Смит и Браун в работе [131], опираясь на идентичность ИК-спектров их соединений и соединений Брэдли и Гитлица, и элементный анализ.

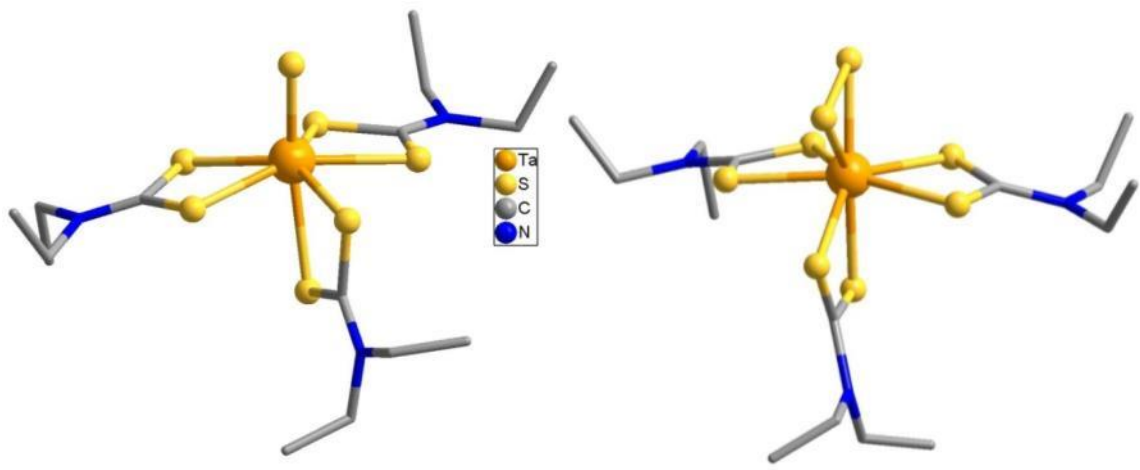
Авторы более поздних работ используют РСА для установления структур соединений, а потому сомнения в их результатах отсутствуют.

В реакции  $\text{TaCl}_5$  с избытком  $\text{Na}^{\text{me}}\text{dtc}$  в кипящем хлористом метиле выделяются желтые кристаллы  $\text{Ta}(\text{me}^{\text{d}}\text{tc})_4\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и оранжевые  $[\text{Ta}(\text{me}^{\text{d}}\text{tc})_4][\text{TaCl}_6]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [132].



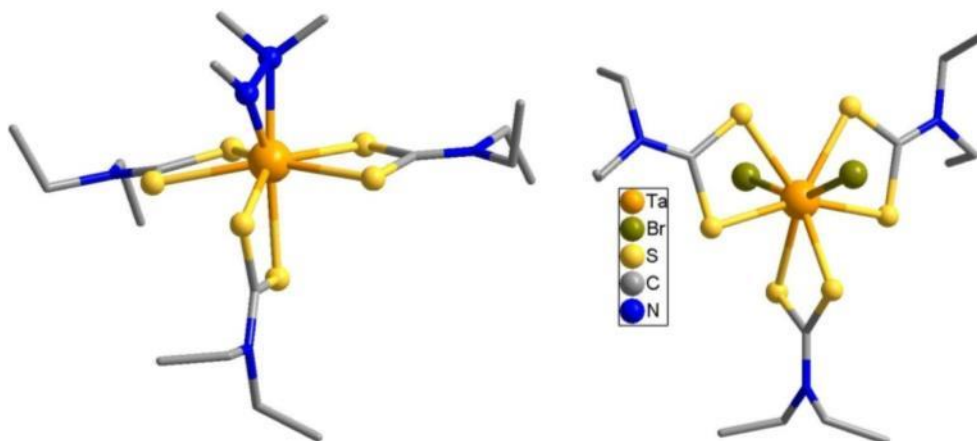
**Рис. 75** Строение катиона  $\text{Ta}(\text{etdtc})_4^+$

В обширной работе по исследованию взаимодействия  $\text{Na}^{\text{etdtc}}$  с хлоридами и бромиды Ta (а так же Nb и Pa) были получены соединения состава:  $\text{Ta}(\text{etdtc})_4\text{X}$  (X – Cl, Br) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с избытком лиганда,  $\text{Ta}(\text{etdtc})_4\text{Br}$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  с отношением металл/лиганд 1:4;  $\text{Ta}(\text{etdtc})_2\text{X}_3$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при отношении металл/лиганд 1:2~3.5 или в  $\text{C}_6\text{H}_6$  при отношении металл/лиганд 1:2~3;  $\text{Ta}(\text{etdtc})_3\text{S}$  выделяется из реакционной смеси при получении  $\text{Ta}(\text{etdtc})_4\text{X}$  в качестве минорного продукта хроматографически [133], также описываются взаимопревращения  $\text{Ta}(\text{etdtc})_4\text{X}$  в  $\text{Ta}(\text{etdtc})_2\text{X}_3$  и вероятные пути превращения дитиокарбаматных лигандов в сульфидные. Структура *желтого* сульфидного комплекса  $\text{TaS}(\text{etdtc})_3$  (рис. 76) была позже определена в работе [134]. Структура аналогичного дисульфидного комплекса  $\text{TaS}_2(\text{etdtc})_3$  *зеленого* цвета (рис. 76), который в предыдущих работах принимался за  $\text{TaS}(\text{etdtc})_3$ , описана в работах [135, 136], где дисульфидный комплекс был получен также в реакции с  $\text{TaCl}_5$  с  $\text{Na}^{\text{etdtc}}$  в ацетонитриле в качестве побочного продукта, и, кроме того, в реакции  $\text{TaSBr}_3$  с  $\text{Na}^{\text{etdtc}}$  в сероуглероде.



**Рис. 76** Строение комплексов  $\text{TaS}(\text{etdtc})_3$  (слева) и  $\text{TaS}_2(\text{etdtc})_3$  (справа)

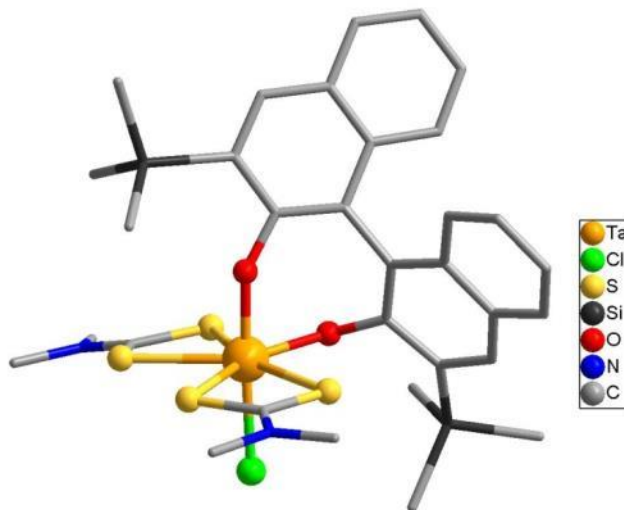
Комплексы состава  $\text{Ta}(\text{etdtc})_3\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) были получены не полным замещением в  $\text{TaX}_5$ , хотя такие формы, несомненно, появляются в процессе ступенчатого замещения, а разложением комплекса  $(\text{Ta}(\text{etdtc})_3)_2\text{N}_2$  безводными галогенводородами в присутствии триметилбромсилана. Исходный же комплекс  $(\text{Ta}(\text{etdtc})_3)_2\text{N}_2$  получается в две стадии из  $\text{TaCl}_5$  с 1,2-бис(триметилсилил)гидразином в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ , полученный  $(\text{Ta}(\text{THF})_2\text{Cl}_3)_2\text{N}_2$  реагирует с  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{etdtc})$  в хлористом метиле давая  $(\text{Ta}(\text{etdtc})_3)_2\text{N}_2$  [137]. Если использовать (триметилсилил)триметилгидразин в реакции замещения, то получается мооядерный  $\text{Ta}(\text{MeNNMe}_2)_2\text{Cl}_3$ , который при добавлении избытка  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{etdtc})$  превращается в  $\text{Ta}(\text{MeNNMe}_2)(\text{etdtc})\text{Cl}_3$ , который, в свою очередь, был исследован при помощи ПМР. Чтобы получить более замещенный  $[\text{Ta}(\text{MeNNMe}_2)(\text{etdtc})_3]^+$  (рис. 77) приходится присоединять лиганды в обратном порядке, так  $\text{TaBr}_2(\text{etdtc})_3$  реагирует с  $\text{Me}_3\text{SiNMeNMe}_2$  с образованием  $[\text{Ta}(\text{MeNNMe}_2)(\text{etdtc})_3]\text{Br}$ , прибавление безводного  $\text{HBr}$  обращает реакцию в сторону  $\text{MeNNMe}_2^+$  и  $\text{TaBr}_2(\text{etdtc})_3$  [138].



**Рис. 77** Строение комплексов  $\text{Ta}(\text{MeNNMe}_2)(\text{etdtc})_3^+$  (слева) и  $\text{TaBr}_2(\text{etdtc})_3$  (справа)

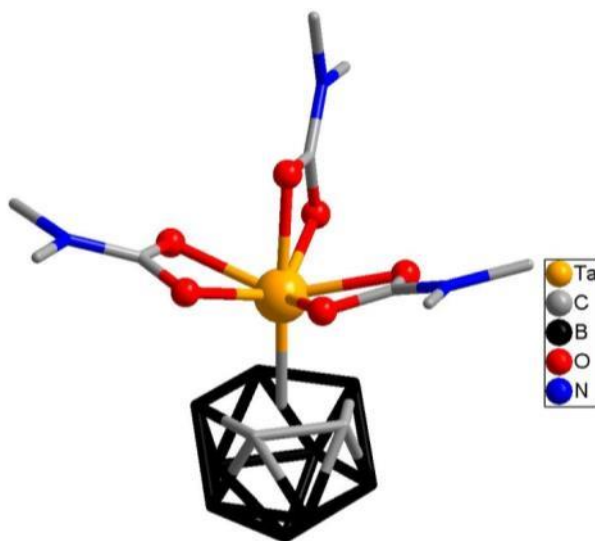
Более сложные структуры можно собирать, декорируя  $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$  различными лигандами и превращая оставшиеся амидогруппы в дитиокарбаматные при помощи сероуглерода. В реакции с одним эквивалентом 3,3'-бис( $\text{R}_3$ силил)-2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтильных лигандов (с  $\text{Me}_3\text{Si}$ ,  $\text{PhMe}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ph}_2\text{MeSi}$ ,  $\text{Ph}_3\text{Si}$  заместителями) образуется  $\text{TaL}(\text{NMe}_2)_3(\text{HNMe}_2)$  (рис. 78), который теряет диметиламин при нагревании в вакууме и переходит в  $\text{TaL}(\text{NMe}_2)_3$ , а при обработке  $\text{SiCl}_4$  замещает диметиламидные лиганды на хлоридные и переходит в смесь  $\text{TaL}(\text{HNMe}_2)\text{Cl}_4$  и  $(\text{Me}_2\text{NH}_2)[\text{TaLCl}_4]$  (на примере 3,3'-бис(триметилсилил)-2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтильного комплекса), варьируя стехиометрические коэффициенты можно

проводить и частичное замещение до  $\text{TaL}(\text{NMe}_2)\text{Cl}_2$ . Диметиламидные лиганды комплекса  $\text{TaL}(\text{HNMe}_2)(\text{NMe}_2)\text{Cl}_2$  могут быть превращены в дитиокарбаматы обработкой сероуглеродом, таким образом получается  $\text{TaL}(\text{me}^{\text{d}}\text{dte})_2\text{Cl}$  (на примере 3,3'-бис(трифенилсилил)-2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтильного комплекса) [139].



**Рис. 78** Строение комплекса  $\text{Ta}(\text{me}^{\text{d}}\text{dte})_2\text{Cl}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{Ph}_6)$ , фенильные заместители удалены для удобства

Кроме очевидно устойчивых О-донорных лигандов можно вводить также и устойчивые полидентатные лиганды, так карборан *нидо*- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{13}$ , дважды депротонируясь, замещает два диметиламидных лиганда в  $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$  давая  $(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{Ta}(\text{NMe}_2)_3$ . Этот комплекс реагирует с  $\text{CO}_2$  при комнатной температуре и с  $\text{CS}_2$  при охлаждении давая соответствующие трикарбаматные и трис(дитиокарбаматные) комплексы [140].



**Рис. 79** Строение комплекса  $\text{Ta}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9)(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_3$

## Экспериментальная часть

### 2.1 Реактивы и методы

Комплекс  $(Et_4N)Nb_2S_4(NCS)_8$  и кластерные полимеры были получены по литературным методикам [46, 75, 120, 141-148], остальные реагенты были коммерчески доступны и имели квалификацию не ниже ч.д.а. Растворители были абсолютированы перегонкой согласно стандартным процедурам, если не оговорено отдельно. Эксперименты с соединениями ванадия и тантала проводились с использованием техники Шленка в атмосфере аргона (в.ч). Эксперименты с соединениями ниобия проводились на воздухе в отсутствие прямых солнечных лучей. Разложение полимеров ионными жидкостями проводились в запечатанных стеклянных реакторах в атмосфере аргона.

Данные PCA были получены на монокристалльных дифрактометрах Bruker X8 Apex2 и Bruker Apex Duo. ИК спектры записаны на приборах Scimitar FTS 2000 и Vertex 80 Fourier, ЭСП в растворе были записаны на приборе Thermo Fischer Helios  $\gamma$ . Спектры ESI-MS были получены на приборах Micromass Quattro LC и Agilent 6100 LC/MS. Термогравиметрические кривые были получены на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 Iris Thermo Microbalance. Спектры ЯМР были записаны на приборе Bruker Avance 500 с использованием внутренних стандартов для  $^1H$  и  $^{13}C$ , для спектров  $^{93}Nb$  использовался раствор  $NbCl_5$  в  $CH_3CN$ . Элементный анализ проводился в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН. Цикловольтамперограммы снимали на приборе 797 VA Computrace фирмы Metrohm (Швейцария), измерения проводились с использованием трехэлектродной системы, состоящей из стеклоуглеродного рабочего электрода, платинового вспомогательного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения, содержащего 3М раствор KCl.

#### 2.2.1 Получение $[Nb_2S_4(S_2COC_2H_5)_4]$

Взвес 600 мг (460 мкмоль)  $(Et_4N)_4[Nb_2S_4(NCS)_8]$  в 20 мл  $CH_2Cl_2$  перемешивали с раствором 800 мг (5 ммоль)  $KS_2COC_2H_5$  в 20 мл воды в течение 12 ч. Темно-красную органическую фазу отделили от водного слоя, высушили над безводным  $CaCl_2$  и упарили досуха. Полученное красное маслянистое вещество растворили в минимальном объеме  $CH_2Cl_2$  и нанесли на хроматографическую колонку (силикагель 100/60, элюент –  $CH_2Cl_2$ ). Собирали единственную фракцию красного цвета,

упариванием которой был получен комплекс.

Для  $C_{12}H_{20}S_{12}Nb_2$  вычислено %: С 18.0, Н 2.5, S 48.2. Найдено %: С 18.6, Н 3.4, S 48.8.  
ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2965 ср, 2073 ср, 1717 шир, 1464 ср, 1366 ср, 1260 с, 1102 с, 1040 с, 860 ср, 800 с, 690 ср, 560 ср, 444 ср, 396 ср.

$^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ ): 1.50 м.д. (мультиплет  $CH_3$  с относительной интенсивностью 3.0), 4.60 м.д. (мультиплет  $CH_2$  с относительной интенсивностью 1.9).

$^{13}C$  ЯМР ( $CDCl_3$ ): 14.5 м.д. (широкий синглет  $CH_3$ ), 53 м.д. (широкий синглет  $CH_2$ ), 225.5, 225,7 м.д. (пара сигналов  $OCS_2^-$  от изомеров).

### 2.2.2 Получение $[Nb_2S_4(S_2CO^iC_3H_7)_4]$

Сырой продукт получен аналогично предыдущему с использованием изопропилксантогената калия. Перекристаллизацией из смеси хлороформ - этанол получены красные монокристаллы.

Для  $C_{16}H_{28}S_{12}Nb_2$  вычислено %: С 22.5, Н 3.3, S 45.0. Найдено %: С 24.8, Н 3.9, S 44.4.  
ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2965 с, 1729 ср, 1460 ср, 1446 ср, 1371 ср, 1346 ср, 1261 с, 1139 ср, 1088 с, 1028 с, 898 ср, 802 ср, 754 ср, 554 сл, 462 ср, 391 сл.

$^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ ): 1.43 м.д. (мультиплет  $CH_3$  с относительной интенсивностью 6.2), 5.65 м.д. (мультиплет  $CH$  с относительной интенсивностью 1.0).

$^{13}C$  ЯМР ( $CDCl_3$ ): 22.0 м.д. (широкий синглет  $CH_3$ ), 53.5 м.д. (широкий синглет  $CH$ ), 224.7, 224.9 м.д. (пара сигналов  $OCS_2^-$  от изомеров).

### 2.2.3 Получение $[Nb_2S_4(S_2COC_4H_9)_4]$

Сырой продукт получен аналогично предыдущему с использованием н-бутилксантогената калия. Перекристаллизацией из хлороформа получены темно-красные кристаллы.

Для  $C_{20}H_{36}S_{12}Nb_2$  вычислено %: С 26.4, Н 4.0. Найдено %: С 26.1, Н 4.0.  
ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3408 шир, 2962 с, 2930 с, 2874 ср, 2076 ср, 1728 сл, 1633 сл, 1568 сл, 1491 ср, 1459 ср, 1398 ср, 1261 с, 1236 с, 1174 ср, 1098 с, 1022 с, 800 с, 660 ср, 614 ср, 492 сл, 398 сл.

$^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ ): 1.0 м.д. (мультиплет  $CH_3$  с относительной интенсивностью 3.1), 1.47 м.д. (мультиплет  $CH_2$  с относительной интенсивностью 2.2), 1.82 м.д. (мультиплет  $CH_2$  с относительной интенсивностью 1.95), 4.56 м.д. (мультиплет  $CH_2$  с

относительной интенсивностью 2.0).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 13,0 м.д. (широкий синглет  $\text{CH}_3$ ), 18 м.д. (широкий синглет  $\text{CH}_2$ ), 29.5 м.д. (широкий синглет  $\text{CH}_2$ ), 72.0 м.д. (широкий синглет  $\text{CH}_2$ ), 225.6, 228.8 м.д. (пара сигналов  $\text{OCS}_2^-$  от изомеров).

#### 2.2.4 Получение $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{COC}_5\text{H}_{11})_4]$

Сырой продукт получен аналогично предыдущему с использованием изоамилксантогената калия.

Для  $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{S}_{12}\text{Nb}_2$  вычислено %: С 29.8, Н 4.6, S 39.8. Найдено %: С 30.1, Н 5.2, S 39.8. ИК ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2956 с, 2442 шир, 1731 ср, 1464 ср, 1385 ср, 1344 ср, 1242 с, 1204 с, 1047 с, 928 ср, 801 ср, 557 сл, 498 сл.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.98 м.д. (мультиплет  $\text{CH}_3$  с относительной интенсивностью 6.0), 1.47 м.д. (мультиплет  $\text{CH}_2$  с относительной интенсивностью 1.9), 1.74 м.д. (мультиплет  $\text{CH}$  с относительной интенсивностью 1.0), 4.60 м.д. (мультиплет  $\text{CH}_2$  с относительной интенсивностью 1.9).

$^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 23.0 м.д. (широкий синглет  $\text{CH}_3$ ), 25.5 (широкий синглет  $\text{CH}$ ), 37.5 м.д. (широкий синглет  $\text{CH}_2$ ), 72.0 м.д. (широкий синглет  $\text{CH}_2$ ), 225.5, 225.7 м.д. (пара сигналов  $\text{OCS}_2^-$  от изомеров).

#### 2.2.5 Получение $\text{Na}_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{CS}_3)_4]$

Взвесь 1 г (770 мкмоль)  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]$  в 15 мл 12 М  $\text{HCl}$  упаривали на плитке до слегка влажного остатка, который экстрагировали 30 мл этанола. Раствор профильтровали, к полученному желтому раствору прибавили равный объем свежеприготовленного водно-спиртового раствора  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  (полученный *in situ* смешением стехиометрических количеств  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CS}_2$ ). Выпавший коричневый осадок отфильтровали, промыли небольшим количеством этанола и высушили на фильтре. Выход 520 мг (77%).

Для  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_{16}\text{Nb}_2$  вычислено %: С 11.9, Н 1.5. Найдено %: С 12.4, Н 4.2.

ИК ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3435 шир, 3013 ср, 1594 ср, 1548 ср, 1488 ср, 1456.4 ср, 1409 ср, 1369 сл, 1295 сл, 1219 ср, 1158 сл, 1122 сл, 988 с, 948 ср, 885 ср, 842 ср, 762 ср, 688 ср, 551 ср, 484 сл, 426 сл.

### 2.2.6 Получение $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CSCH}_3)_4]$

Взвесь 150 мг (100 мкмоль)  $\text{Na}_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{CS}_3)_4]$  в 5 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$  перемешивали со 100 мкл (170 мкмоль)  $\text{CH}_3\text{I}$  в течение 12 ч. Когда взвесь растворилась, полученный темно красный раствор профильтровали, упарили до минимального объема и нанесли на хроматографическую колонку (силикагель 100/60, элюент –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Собирали единственную красную фракцию, элюат упарили, получили маслянистое красное вещество. Выход 85 мг (60 %).

Для  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_{16}\text{Nb}_2$  вычислено %: С 11.9, Н 1.5. Найдено %: С 12.4, Н 4.2.

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2964 с, 2088 ср, 1447 ср, 1411 ср, 1262 с, 1096 с, 1020 с, 955 ср, 925 ср, 866 ср, 801 с, 702 ср, 549 сл, 509 сл, 466 сл, 396 ср.

ТГА: для  $\text{NbS}_2$  рассчитанная масса остатка 37%, масса остатка при 280 °С – 38%.

### 2.2.7 Получение $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CSC}_2\text{H}_5)_4]$

Сырой продукт получен аналогично метильному производному с использованием EtI в качестве алкилирующего реагента. При медленном упаривании раствора в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  получены оранжевые игольчатые монокристаллы. Выход 60 мг (60 %).

Для  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{S}_{16}\text{Nb}_2$  вычислено %: С 16.7, Н 2.3. Найдено %: С 16.0, Н 2.5.

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2964 с, 2924 с, 2858 ср, 1448 ср, 1406 ср, 1373 ср, 1262 с, 1097 с, 1022 с, 982 с, 934 с, 866 ср, 801 с, 748 сл, 701 сл, 555 сл, 469 сл, 395 ср.

ТГА: для  $\text{NbS}_2$  рассчитанная масса остатка 36%, масса остатка при 280 °С – 48%.

### 2.2.8 Получение $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CS}^i\text{C}_3\text{H}_7)_4]$

Продукт получен аналогично метильному производному с использованием иодистого изопропила в качестве алкилирующего реагента. Выход 60 мг (60 %).

Для  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{S}_{16}\text{Nb}_2$  вычислено %: С 20.9, Н 3.1. Найдено %: С 21.8, Н 3.0.

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2963 с, 2927 с, 2857 с, 1717 ср, 1636 ср, 1448 ср, 1410 ср, 1262 с, 1096 с, 1022 с, 866 ср, 801 с, 702 ср, 491 сл, 396 ср.

ТГА: для  $\text{NbS}_2$  рассчитанная масса остатка 34%, масса остатка при 280 °С – 40%.

### 2.2.9 Получение $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CSC}_4\text{H}_9)_4]$

Сырой продукт получен аналогично метильному производному с использованием бромистого н-бутила в качестве алкилирующего реагента. Перекристаллизацией из

смеси хлористый метилен – этанол получили темно-красные монокристаллы, пригодные для РСА. Выход 70 мг (60 %).

Для  $C_{20}H_{36}S_{16}Nb_2$  вычислено %: С 24.6, Н 3.7. Найдено %: С 25.4, Н 3.7.

ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2962 с, 2926 с, 2858 ср, 1458 ср, 1416 ср, 1376 ср, 1262 с, 1096 с, 1022 с, 933 ср, 801 с, 704 ср, 554 сл, 467 сл, 396 ср.

ТГА: для  $NbS_2$  рассчитанная масса остатка 32%, масса остатка при 300 °С – 35%.

#### 2.2.10 Получение $[Nb_2S_4(S_2P^iBu_2)_4]$

К раствору 100 мг (57 ммоль)  $(Bu_4N)_4[Nb_2S_4(NCS)_8]$  в 10 мл  $CH_2Cl_2$  прибавили 70 мг (302 ммоль)  $NaS_2P^iBu_2 \cdot 3H_2O$ . Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 12 ч при интенсивном перемешивании. После охлаждения из раствора выросли красные кристаллы. Выход: 30 мг (46%).

Для  $C_{32}H_{78}P_4S_{12}Nb_2$  вычислено %: С 33.4, Н 6.3, S 33.4. Найдено %: С 33.1, Н 6.3, S 33.3.

ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2954 с, 2926 с, 2889 ср, 2866 с, 1460 ср, 1398 ср, 1382 ср, 1364 ср, 1334 ср, 1236 сл, 1195 сл, 1164 ср, 1104 ср, 1066 ср, 956 сл, 922 сл, 846 ср, 813 ср, 789 ср, 768 сл, 743 сл, 717 с, 601 ср, 571 сл, 548 с, 528 с, 461 сл.

$^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ ): 0.95 м.д. (широкий мультиплет  $CH_3$  с относительной интенсивностью 6), 1.95 м.д. (широкий мультиплет  $CH$  с относительной интенсивностью 1.1), 2.20 м.д. (широкий мультиплет  $CH_2$  с относительной интенсивностью 2.1)

$^{31}P$  ЯМР ( $CDCl_3$ ): 81.3, 81.8 м.д. (пара сигналов от изомеров).

#### 2.2.11 Получение $(Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(bipy)]$

К раствору 2 г (1.54 ммоль)  $(Et_4N)_4[Nb_2S_4(NCS)_8]$  в 50 мл ацетонитрила прибавили 1 г (6.41 ммоль) 2,2'-бипиридила. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 12 часов при интенсивном перемешивании. После охлаждения красную реакционную смесь отфильтровывали от небольшого количества бесцветного осадка, раствор упарили до 10 мл и разбавили эфиром. При охлаждении выпадает красный осадок  $(Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(bipy)]$ , который отфильтровывали и промыли холодным этанолом. Выход: 1.65 г (99%). Медленной диффузией диэтилового эфира в реакционную смесь были получены монокристаллы для РСА.

$(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{bipy})] \cdot \text{bipy} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (состав из PCA).

Для  $\text{C}_{48}\text{H}_{88}\text{N}_{10}\text{S}_{10}\text{Nb}_2$  вычислено %: С 35.6, Н 4.5, N 12.9, найдено: С 35.4, Н 4.4, N 12.7.

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2979 сл, 2909 сл, 2072 о.с, 1600 ср, 1471 ср, 1439 ср, 1392 ср, 1312 сл, 1169 ср, 1022 сл, 999 ср, 783 ср, 763 с, 727 ср, 652 сл, 581 ср, 481 сл.

КР ( $\text{cm}^{-1}$ ): 72 с, 217 сл, 285 с, 334 о.с, 420 сл, 446 сл, 470 сл, 590 ср, 634 ср, 653 сл, 844 ср, 921 сл, 1020 с, 1170 ср, 1261 сл, 1313 с, 1492 о.с.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{D}_6$ -ДМСО): 1.17 т, 3.21 квад, 7.49 квад, 7.98 мульт, 8.42 д, 8.71 д, 8.89 мульт, 8.92 мульт.

УФ-вид ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 370 нм,  $\epsilon = 3.2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

ESI(-)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 20 В) m/z: 759.6  $[\text{M} - \text{NCS}]^-$ .

При регистрации ЦВА кривой в интервале потенциалов  $1.4 \leftrightarrow -2.2$  В обнаруживаются три катодных ( $E_p = -0.58$ ,  $-1.13$  и  $-1.74$  В, соответственно) один анодный ( $E_p = 1.18$  В) с предшествующим коленом ( $E_p = 0.96$  В) максимумов тока. Если начальный потенциал регистрации ЦВА не более 0.5 В, сигнал при  $E_p = -0.58$  В исчезает. Это значит, что это ток восстановления окисленного при потенциалах выше 0.5 В продукта. На величину и положение сигналов на оси потенциалов в значительной форме влияет адсорбция продуктов электродных реакций на рабочей поверхности электрода. Чтобы получить воспроизводимые результаты, необходимо механически очищать поверхность после каждой регистрации ЦВА кривой.

### 2.2.12 Получение $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{dcbpy})]$

К раствору 200 мг (154 мкмоль)  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]$  в 20 мл ацетонитрила прибавили 170 мг (685 мкмоль) ди-(4,4'-карбоксиметил)-2,2'-дипиридила. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 16 часов при интенсивном перемешивании. После охлаждения из зеленого раствора был удален осадок избытка лиганда фильтрованием. Раствор упарили досуха, полученный продукт промыли небольшими количествами изопропанола, метанола и диэтилового эфира последовательно и высушили. Выход: 0.15 г (80%).

Для  $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{S}_{10}\text{Nb}_2$  вычислено %: С 36.2, Н 4.4, N 11.7; найдено: С 35.6, Н 5.0, N 11.6.

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2979 сл, 2946 сл, 2072 о.с, 1730 с, 1617 сл, 1557 сл, 1481 сл, 1437 ср, 1393 ср, 1361 сл, 1326 сл, 1299 ср, 1263 ср, 1225 сл, 1170 ср, 1126 ср, 1066 сл, 998 ср, 958 сл, 783 ср, 761 ср, 718 сл, 697 сл, 581 ср, 481 сл.

УФ-вид ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 370 нм,  $\epsilon=3,2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 1.28 т, 3.25 квад, 3.99 с, 4.06 д, 7.92 д, 7.93 д, 8.08 д, 8.09 д, 8.22 д, 8.23 д, 8.90 с, 8.93 с, 8.94 с, 9.02 с, 9.04 с, 9.59 с, 9.61 с.

ESI(-)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 20 В) m/z: 875.6  $[\text{M} - \text{NCS}]^-$ ; 1063.7  $[\text{M} + \text{Et}_4\text{N}]^-$ .

### 2.2.13 Получение $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{dnbpy})]$

Комплекс был получен аналогично  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{bipy})]$  с использованием 200 мг (154 мкмоль)  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]$  и 250 мг (612 мкмоль) ди-(4,4'-н-нонил)-2,2'-дипиридила. Выход: 0.11 г (55%).

Для  $\text{C}_{28}\text{H}_{84}\text{N}_{10}\text{S}_{10}\text{Nb}_2$  вычислено: С 45.1, Н 6.4, N 10.5; найдено: С 46.6, Н 6.7, N 10.3.

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2103 с, 2852 с, 2073 о.с, 1615 ср, 1551 сл, 1483 ср, 1456 ср, 1415 сл, 1393 сл, 1368 сл, 1304 сл, 1284 сл, 1171 ср, 1121 сл, 1000 ср, 834 сл, 784 ср, 721 сл, 581 ср, 482 сл, 423 сл.

$^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 1.27 т, 1.30 – 1.45 мульт, 2.86 т, 2.91 т, 3.24 квад, 7.47 с, 7.49 с, 8.40 с, 8.44 с, 8.52 с, 8.53 с.

ESI(-)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 20 В) m/z: 1011.9  $[\text{M} - \text{NCS}]^-$ ; 1200  $[\text{M} + \text{Et}_4\text{N}]^-$ .

### 2.2.14 Получение $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{dcbpy})]$

Комплекс был получен аналогично  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{bipy})]$  с использованием 270 мг (154 мкмоль)  $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]$  и 170 мг (685 мкмоль) ди-(4,4'-карбоксиметил)-2,2'-дипиридила. Выход: 130 мг (60%).

Для  $\text{C}_{52}\text{H}_{84}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{S}_{10}\text{Nb}_2$  вычислено: С 44.0, Н 5.9, N 9.9; найдено: С 45.1, Н 6.0, N 10.3.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{D}_6$ -ДМСО/ $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 1.0 мульт, 1.49 мульт, 1.76 мульт, 3.34 мульт, 4.02 с, 4.05 с, 4.08 с, 8.14 мульт, 8.22 мульт, 8.88 мульт, 8.97 т, 9.55 мульт.

### 2.2.15 и 16 Получение $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{phen})]$ и $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_4(\text{phen})_2]$

К раствору 950 мг (730 мкмоль)  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]$  в 30 мл ацетонитрила добавили 620 мг (3.4 ммоль) 1,10-фенантролина. Смесь кипятили в течение 12 часов с обратным холодильником, после охлаждения отфильтровывали бордовый осадок,

который промыли ацетонитрилом. Осадок растворили в минимальном объеме ДМФА, отфильтровали и прибавили тройной объем эфира – выпадает бордовый осадок  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_4(\text{phen})_2]$ . Выход: 200 мг (30%). Раствор же в ацетонитриле упарили до 5 мл и разбавили тройным объемом эфира, при охлаждении выпал красный осадок  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{phen})]$ , который был отфильтрован и промыт холодным этанолом. Выход: 320 мг (40%).

Для  $\text{C}_{48}\text{H}_{88}\text{N}_{10}\text{S}_{10}\text{Nb}_2$  вычислено: С 37.0, Н 4.4, N 12.7; найдено С 37.2, Н 4.5, N 12.7. ИК ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2924 сл, 2058 о.с, 1663 ср, 1518 ср, 1422 с, 1224 сл, 1145 сл, 1107 сл, 922 сл, 848 ср, 779 сл, 719 ср, 572 сл, 425 сл.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{D}_6$ -ДМСО): 1.17 т, 3.22 квад, 8.10 квад, 8.15 мульт, 8.32 мульт, 9.08 мульт, 9.26 мульт, 9.68 мульт.

УФ-вид (ДМФА): 360 нм,  $\epsilon=4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

ESI(-)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 20 В)  $m/z$ : 783.8  $[\text{M} - \text{NCS}]^-$ .

Для  $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{S}_8\text{Nb}_2$  вычислено: С 37.1, Н 1.8, N 12.4; найдено: С 36.9, Н 1.9, N 11.7. ИК ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2061 о.с, 1626 сл, 1581 сл, 1541 сл, 1519 ср, 1495 сл, 1424 ср, 1342 сл, 1224 сл, 1144 ср, 1107 ср, 869 сл, 845 ср, 772 сл, 723 сл, 646 сл, 426 сл.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{D}_6$ -ДМСО): 7.94 мульт, 8.45 мульт, 8.50 мульт, 8.70 д, 9.18 мульт.

УФ-вид ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 470 нм,  $\epsilon=5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

ESI(-)-MS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , 15, 25 В)  $m/z$ : 783.3  $[\text{M} - \text{NCS}]^-$ ; 972.0  $[\text{M} + \text{Et}_4\text{N}]^-$ .

### 2.2.17 Получение $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_4(\text{Hpbz})_2]$

К раствору 200 мг (154 мкмоль)  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]$  в 15 мл ацетонитрила добавили 240 мг (1.23 ммоль) 2-(2-пиридил)бензимидазола. Смесь кипятили 12 часов с обратным холодильником, после охлаждения отфильтровывали бордовый осадок, который промыли ацетонитрилом. Осадок растворили в теплом диметилформамиде, профильтровали полученный раствор, при охлаждении до комнатной температуры из раствора вырастают бордовые кристаллы  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_4(\text{Hpbz})_2]$ . Выход кристаллического продукта 35 мг (24%).

Для  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_{10}\text{S}_8\text{Nb}_2$  вычислено: С 35.9, Н 1.9, N 15.0; найдено: 35.8, Н 1.9, N 14.8. ИК ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3062 сл, 2922 сл, 2870 сл, 2758 сл, 2653 сл, 2059 о.с, 1649 с, 1607 ср, 1481 ср, 1455 ср, 1442 ср, 1384 ср, 1325 сл, 1301 сл, 1277 сл, 1253 сл, 1156 сл, 1101 сл, 1066 сл, 1010 сл, 982 сл, 903 сл, 819 сл, 786 сл, 747 ср, 668 сл, 581 сл, 500 сл, 535 сл.

УФ-вид ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 475 нм,  $\epsilon=2.4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.2.18 Получение $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{Hpbz})]$

К раствору 270 мг (154 мкмоль)  $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]$  в 15 мл ацетонитрила добавили 240 мг (1.23 ммоль) 2-(2-пиридил)бензимидазола. Смесь кипятили 12 часов с обратным холодильником, после охлаждения отфильтровали бордовый осадок, который промыли ацетонитрилом. Раствор в ацетонитриле упарили до 5 мл и разбавили тройным объемом эфира, при охлаждении выпал красный осадок  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{Hpbz})]$ , который был отфильтрован и промыт холодным этанолом. Выход: 85 мг (30%). Согласно элементному анализу осадок соответствует формуле  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_4(\text{Hpbz})_2]$ .

Для  $\text{C}_{50}\text{H}_{81}\text{N}_{11}\text{S}_{10}\text{Nb}_2$  вычислено: С 44.7, Н 6.1, N 11.5; найдено С 45.5, Н 6.3, N 11.5. ИК ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3063 сл, 2960 ср, 2931 сл, 2872 сл, 2075 о.с, 1607 сл, 1482 ср, 1457 ср, 1442 ср, 1379 сл, 1151 сл, 1011 сл, 981 сл, 880 сл, 748 ср, 580 сл, 480 сл, 438 сл.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{D}_6$ -ДМСО): 0.94 т, 1.33 мульт, 1.58 мульт, 3.17 мульт, 7.27 квад, 7.35 т, 7.55 мульт, 7.65 мульт, 7.87 мульт, 8.30 мульт, 8.49 мульт, 8.67 мульт.

УФ-вид ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 310 нм,  $\epsilon=21 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , 370 нм,  $\epsilon=21 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.2.19 Получение $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{Hpbz})]$

Комплекс был получен аналогично  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{phen})]$  с использованием 400 мг (308 мкмоль)  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]$  и 240 мг (1,23 ммоль) 2-(2-пиридил)бензимидазола. Выход: 100 мг (30%).

Для  $\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{N}_{11}\text{S}_{10}\text{Nb}_2$  вычислено: С 36.5, Н 4.4, N 13.8; найдено С 32.1, Н 4.0, N 13.1.

#### 2.2.20 Получение $(\text{Et}_4\text{N})_x(\text{Bu}_4\text{N})_{2-x}[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_4(\text{dmit})(\text{bipy})]$

К раствору 38 мг (35 мкмоль)  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{bipy})]$  в 5 мл ацетонитрила прибавили 50 мг (53 мкмоль)  $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Zn}(\text{dmit})_2$ , смесь перемешивалась 24 часа без нагревания в сосуде Шленка в атмосфере аргона. Выпадает небольшое количество нерастворимого темно-коричневого осадка, который отфильтровали и промыли спиртом.

ESI(-)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 20 В)  $m/z$ : 449  $[\text{M}]^{2-}$ .

### 2.2.21 Получение $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{etdtc})_3(\text{phen})]\text{NCS}$

К раствору 100 мг (91 мкмоль)  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{phen})]$  в 5 мл ацетонитрила прибавили 61 мг (271 мкмоль)  $\text{Na}(\text{etdtc}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , смесь перемешивалась двое суток без нагревания, после чего раствор был отфильтрован от бесцветного осадка и упарен досуха. Полученное вещество было растворено в минимальном объеме хлороформа, раствор был профильтрован, при охлаждении из раствора выпадает немного темного продукта.

Для  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{S}_{11}\text{Nb}_2$  вычислено: С 33.7, Н 3.8, N 8.4; найдено С 35.0, Н 4.0, N 8.7.

ESI(+)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 15, 25 В)  $m/z$ : 938  $[\text{M}]^+$

### 2.2.22 Получение $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{etdtc})_2(\text{phen})_2](\text{NCS})_2$

К раствору 100 мг (110 мкмоль)  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_4(\text{phen})_2]$  в 5 мл ДМФА прибавили 50 мг (220 мкмоль)  $\text{Na}(\text{etdtc}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , смесь перемешивалась 24 ч без нагревания, после чего из раствора выделяется небольшое количество красного осадка. Который был отфильтрован и промыт спиртом.

Для  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{S}_{10}\text{Nb}_2$  вычислено: С 39.8, Н 3.3, N 10.3; найдено С 40.1, Н 3.8, N 10.2.

ESI(+)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 15, 25 В)  $m/z$ : 485  $[\text{M}]^{2+}$

### 2.2.23 Получение $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

К 20 мл влажного ацетонитрила с несколькими каплями  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  прибавили 500 мг  $\text{Tl}_5[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_9]$  и перемешивали в течение суток. Полученный желтый раствор профильтровали и оставили упариваться в чашке Петри до образования желтых кристаллов  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ .

Для  $\text{C}_4\text{H}_{22}\text{S}_8\text{O}_{23}\text{F}_{12}\text{Nb}_2$  вычислено %: С 4.3, Н 2.0. Найдено %: С 4.1, Н 2.1.

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2382 сл, 1642 ср, 1605 ср, 1257 с, 1183 с, 1033 с, 769 сл, 642 с, 580 ср, 520 ср.

### 2.2.24 Получение $\text{EMIm}_3[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_7]$

К смеси 700 мг (2.65 ммоль) бромистого алюминия и 1 г (5.26 ммоль)  $\text{EMImBr}$  было прибавлено 200 мг (240 мкмоль)  $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4$ . Смесь была выдержана при 60 °С 12 ч при интенсивном перемешивании, затем охлаждена до комнатной температуры и разбавлена 30 мл хлористого метилена, полученную смесь профильтровали через

бумажный фильтр, и фильтрат был разбавлен равным объемом эфира. Полученное масло образует при охлаждении кристаллы состава, согласно РСА,  $\text{EMIm}_3[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_7]$ . Для получения чистого кристаллического продукта масло было отмыто небольшим количеством холодного метанола, что сопровождается потерей фрагмента  $\text{EMImBr}$ , согласно элементному анализу состав кристаллической фазы  $\text{EMIm}_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$ . Выход: 100 мг (25%).

Для  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_7\text{Br}_6\text{Mo}_3$  вычислено: N 4.6, C 11.9, H 1.8. Найдено N 4.6, C 12.5, H 1.9, ИК ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3137 с, 3076 с, 2973 с, 1565 с<sub>p</sub>, 1443 с<sub>p</sub>, 1383 с<sub>p</sub>, 1287 с<sub>p</sub>, 1164 с, 1086 с<sub>p</sub>, 1029 с<sub>л</sub>, 957 с<sub>л</sub>, 827 с<sub>p</sub>, 733 с<sub>p</sub>, 699 с<sub>л</sub>, 645 с<sub>л</sub>, 618 с<sub>л</sub>, 553 с<sub>л</sub>, 459 с<sub>л</sub>. ИК в дальней обл. (ПЭ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 552 с<sub>л</sub>, 459 с<sub>л</sub>, 338 с<sub>л</sub>, 314 с<sub>л</sub>, 291 с<sub>л</sub>, 273 с<sub>л</sub>, 253 с<sub>л</sub>, 223 с<sub>л</sub>, 190 с<sub>л</sub>, 153 с<sub>л</sub>, 103 с<sub>л</sub>, 86 с<sub>л</sub>.

#### 2.2.25 Получение $\text{EMIm}_3[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_7]$

Соединение было получено аналогично  $\text{EMIm}_3[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_7]$  из 200 мг (172 мкмоль)  $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$ , однако не теряет фрагмент  $\text{EMImBr}$  при промывании. Выход: 100 мг (30%).

Для  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{Se}_7\text{Br}_7\text{Mo}_3$  вычислено: N 4.8, C 12.5, H 1.9. Найдено N 4.7, C 13.1, H 2.0. ИК ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3137 с, 3097 с, 2873 с, 1611 с<sub>p</sub>, 1567 с<sub>p</sub>, 1444 с<sub>p</sub>, 1382 с<sub>p</sub>, 1333 с<sub>p</sub>, 1245 с<sub>p</sub>, 1162 с, 1096 с<sub>p</sub>, 1025 с<sub>p</sub>, 960 с<sub>л</sub>, 822 с<sub>p</sub>, 739 с<sub>p</sub>, 697 с<sub>л</sub>, 644 с<sub>p</sub>, 618 с, 596 с<sub>л</sub>, 561 с<sub>л</sub>, 511 с<sub>л</sub>.

ИК в дальней обл. (ПЭ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 334 с<sub>л</sub>, 318 с<sub>л</sub>, 289 с<sub>л</sub>, 268 с<sub>л</sub>, 219 с<sub>л</sub>, 178 с<sub>л</sub>, 159 с<sub>л</sub>, 137 с<sub>л</sub>, 123 с<sub>л</sub>, 105 с<sub>л</sub>, 89 с<sub>л</sub>.

#### 2.2.26 Получение $\text{EMIm}_3[\text{W}_3\text{Se}_7\text{Br}_7]$

Соединение было получено аналогично  $\text{EMIm}_3[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_7]$  из 200 мг (140 мкмоль)  $\text{W}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$ , однако не теряет фрагмент  $\text{EMImBr}$  при промывании. Выход: 80 мг (28%).

Для  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{S}_7\text{Br}_7\text{W}_3$  вычислено: N 4.2, C 10.8, H 1.7. Найдено N 4.6, C 12.1, H 2.0. ИК ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3097 с, 2930 с, 1622 с<sub>p</sub>, 1598 с<sub>p</sub>, 1458 с<sub>p</sub>, 1436 с<sub>p</sub>, 1333 с<sub>л</sub>, 1164 с, 823 с<sub>л</sub>, 739 с<sub>л</sub>, 726 с<sub>л</sub>, 692 с<sub>л</sub>, 645 с<sub>л</sub>, 619 с<sub>p</sub>, 562 с<sub>л</sub>, 541 с<sub>л</sub>, 458 с<sub>л</sub>. ИК в дальней обл. (ПЭ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 561 с<sub>л</sub>, 541 с<sub>л</sub>, 511 с<sub>л</sub>, 310 с<sub>л</sub>, 246 с<sub>л</sub>, 230 с<sub>л</sub>, 212 с<sub>л</sub>, 188 с<sub>л</sub>, 160 с<sub>л</sub>, 125 с<sub>л</sub>, 92 с<sub>л</sub>.

### 2.2.27 Получение (PPN)NbBr<sub>6</sub>

К смеси 700 мг (2.65 ммоль) бромистого алюминия и 1 г (5.26 ммоль) EMIImBr было прибавлено 200 мг (243 мкмоль) Nb<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>. Смесь была выдержана при 60 °С 12 часов при интенсивном перемешивании, затем охлаждена до комнатной температуры и разбавлена 30 мл хлористого метилена, профильтрована, и фильтрат был разбавлен равным объемом эфира. Полученное масло образует при добавлении (PPN)Cl темно-красные кристаллы (PPN)NbBr<sub>6</sub>.

Для C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>NP<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>Nb вычислено %: С 39.1, Н 2.7, N 1.3; найдено %: С 40.5, Н 3.1, N 1.4.

ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3051 ср, 1920 сл, 1732 сл, 1586 сл, 1480 сл, 1436 с, 1281 с, 1255 с, 1182 ср, 1164 ср, 1113 с, 1022 сл, 996 ср, 869 ср, 845 сл, 802 ср, 763 ср, 741 ср, 724 с, 688 с, 551 с, 530 с, 492 с, 394 ср.

### 2.2.28 Получение AlNbBr<sub>8</sub>

1) К смеси 2.8 г (10.4 ммоль) бромистого алюминия и 1.2 г (6.3 ммоль) EMIImBr было прибавлено 200 мг (315 мкмоль) Nb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. Смесь была выдержана при 150°С 48 ч при интенсивном перемешивании, затем охлаждена до комнатной температуры и разбавлена 5 мл бензола. При длительном стоянии в холодильнике на стенках образуются крупные красные кристаллы AlNbBr<sub>8</sub>.

2) В стеклянную ампулу загрузили 400 мг (1.5 ммоль) AlBr<sub>3</sub>, 142 мг (1.5 ммоль) ниобиевого порошка и 200 мкл (3.88 ммоль) брома. Ампула была заморожена и вакуумирована трижды для полного удаления следов воды и воздуха, и помещена вертикально в печь на 24 ч при 270°С. После охлаждения непрореагировавший AlBr<sub>3</sub> собирается в верхнем конце ампулы, в нижней части образуются ярко-красные гигроскопичные кристаллы AlNbBr<sub>8</sub> изоструктурные полученным первым способом.

### 2.2.29 Получение Nb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>

200 мг (2.15 ммоль) порошка металлического ниобия, 140 мг (4.37 ммоль) серы, 240 мг (2.15 ммоль) порошка кадмия и 220 мкл (4.30 ммоль) брома были помещены в стеклянную ампулу. Ампулу заморозили в жидком азоте, вакуумировали, дождались оттаивания и повторили процедуру, затем запаяли. Синтез проводился 48 ч в градиенте температур 450-500°С, после окончания реакции в холодном конце ампулы

собираются бесцветные иглы  $\text{CdCl}_2$ , на стенках ампулы вырастают красные кристаллы триклинного и моноклинного  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$ , структуры которых определены при помощи PCA:  $P\bar{1}$ ,  $z=2$ ,  $a=6.5429(3)$ ,  $b=6.5505(4)$ ,  $c=7.2448(4)$ ,  $\alpha=89.863(3)^\circ$ ,  $\beta=67.397(2)^\circ$ ,  $\gamma=60.443(2)^\circ$ ;  $C2/m$ ,  $z=4$ ,  $a=6.5615(3)$ ,  $b=11.3015(5)$ ,  $c=6.8655(5)$ ,  $\beta=110.073(2)^\circ$ .

### 2.2.30 Получение $[\text{V}_2\text{S}_4(\text{etdtc})_4]$

Раствор  $[\text{VO}(\text{dtc})_3]$  (100 мг, 195 мкмоль) в 10 мл бензола обработали 400 мкл (1.8 ммоль)  $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$ , и оставили при комнатной температуре. Полученный темно-коричневый осадок идентифицирован как  $[\text{V}_2\text{S}_4(\text{etdtc})_4]$  по УФ-вид спектру ( $\lambda_{\text{max}} = 450$  нм) и ИК-спектру [7]. Выход количественный.

### 2.2.31 Получение сольватов $\text{K}_3\text{VS}_4$ и $\text{Na}_3\text{VS}_4$

К раствору 50 мкл (200 мкмоль)  $\text{VO}(\text{OPr})_3$  в 10 мл диглима добавили при перемешивании 133 мг (2.3 мкмоль)  $\text{KO}^t\text{Bu}$  и 530 мкл (2.3 мкмоль)  $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$ . При этом выпал фиолетовый осадок продукта. Осадок отфильтровали, промыли небольшим количеством холодного эфира и высушили. Выход количественный.

Для  $\text{K}_3\text{VS}_4 \cdot 0.19\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$  вычислено %: С 4.1, Н 0.8, S 38.7. Найдено %: С 4.0, Н 0.8, S 37.8.

УФ-вид (1М NaOH)  $\lambda_{\text{max}} = 547$  нм.

ИК ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2928 сл, 1600 ср, 1450 сл, 1385 сл, 1348 сл, 1259 сл, 1136 с, 1001 с, 798 ср, 758 ср, 668 с, 538 ср, 474 ср.

$\text{Na}_3\text{VS}_4 \cdot 0.2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$  получен аналогично с использованием этилата натрия. Выход количественный.

### 2.2.32 Получение $[\text{V}(\text{iPr dtp})_3]$

В инертной атмосфере в 5 мл изопропанола растворили 730 мг (3.3 ммоль)  $\text{P}_2\text{S}_5$ , при перемешивании прибавили 270 мкл (1.1 ммоль)  $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ , полученный красный раствор обработали 600 мкл (2.7 ммоль)  $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$ . Через несколько часов выделяется кристаллический продукт, который был отделен от маточного раствора.

Для  $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{P}_3\text{S}_6\text{V}$  вычислено %: С 31.3, Н 6.1. Найдено %: С 30.5, Н 5.7.

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2980 с, 2930 ср, 1751 сл, 1658 сл, 1465 ср, 1452 ср, 1374 с, 1352 ср, 1179 ср, 1142 ср, 1103 ср, 1018 с, 968 с, 890 с, 804 ср, 786 с, 766 с, 731 ср, 638 с, 552 ср, 540 ср, 499 ср, 453 ср, 403 сл.

### 2.2.33 Получение $[\text{V}(\text{etdtp})_3]$

Комплекс получен аналогично с использованием этанола вместо изопропанола. Выпадает коричневый осадок.

Для  $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{P}_3\text{S}_6\text{V}$  вычислено %: С 19.8, Н 4.1, S 39.6. Найдено %: С 19.6, Н 4.0, S 39.5.

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2982 ср, 2902 ср, 1826 сл, 1625 сл, 1473 ср, 1441 ср, 1390 ср, 1161 ср, 1099 ср, 1008 с, 970 с, 829 с, 802 ср, 643 с, 501 ср.

### 2.2.34 Получение $[\text{VOdpm}(\mu\text{-OPr})_2]$

К р-ру 200  $\mu\text{л}$   $\text{VO}(\text{OPr})_3$  (800 мкмоль) в 5 мл толуола прибавили 350 мкл  $\text{Hdpm}$  (1.5 ммоль) и обработали 200 мкл  $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$  (900 мкмоль). Раствор чернеет, при перемешивании через 3 суток появляется зеленое окрашивание, упариванием растворителя получены зеленые кристаллы  $[\text{VOdpm}(\mu\text{-OPr})_2]$  ( $P\bar{1}$   $a=8.871(3)$ ,  $b=9.988(4)$ ,  $c=10.299(4)$  Å,  $\alpha=73.51(1)^\circ$ ,  $\beta=68.70(1)^\circ$ ,  $\gamma=65.85(1)^\circ$ ) [149].

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3005 ср, 2923 ср, 2463 сл, 2300 сл, 1979 сл, 1556 с, 1527 с, 1419 с, 1374 с, 1358 с, 1287 с, 1021 с, 998 с, 936 ср, 797 ср, 686 ср, 609 ср, 484 с, 424 ср.

### 2.2.35 Получение $[\text{V}(\text{асас})_3]$

К р-ру 610 мкл (2.5 ммоль)  $\text{VO}(\text{OPr})_3$  в 5 мл толуола прибавили 500 мкл (5 ммоль) Насас, цвет раствора при перемешивании меняется на ярко-красный, затем обработали 2.1 мл (9 ммоль)  $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$ . При упаривании растворителя до минимального объема и выдерживании в холодильнике при  $-18^\circ\text{C}$  выросли коричневые кристаллы с небольшой примесью голубых. РСА показал, что голубые кристаллы –  $\text{VO}(\text{асас})_2$ , зеленые –  $\text{V}(\text{асас})_3$  в новой полиморфной модификации ( $P2_1/c$   $a = 13.915$  Å,  $b = 7.478$  Å,  $c = 16.241$  Å,  $\beta = 99.5^\circ$ ,  $Z=4$ ).

Для  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{V}$  вычислено %: С 51.7, Н 6.1; найдено %: С 51.7, Н 6.2.

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2963 ср, 2922 ср, 2049 сл, 1959 сл, 1564 с, 1526 с, 1420 с, 1380 с, 1359 с, 1274 с, 1021 с, 997 ср, 932 ср, 798 ср, 768 ср, 667 ср, 587 ср, 484 ср, 445 с, 414 ср.

### 2.2.36 Получение $[V(hfac)_2(OPr)]_2$

К р-ру 100 мкл  $VO(OPr)_3$  в 5 мл хлористого метилена прибавили 170 мкл  $Nhfac$ , окраска немедленно изменяется с желтой на непрозрачно-черную, затем обработали 200 мкл  $Me_6Si_2S$  и перемешивали 12 ч. После окончания реакции раствор был упарен досуха, при продолжении нагревания на масляной бане при  $90^\circ C$  возгоняются черные кристаллы.

Для  $C_{26}H_{18}O_{10}F_{24}V_2$  вычислено %: С 29.8, Н 1.7; найдено %: С 29.8; Н 1.9.

### 2.2.37 Получение $Ta(CH_2NCH_3)(^{me}dtc)_3$

К раствору 400 мг (1 ммоль)  $Ta(NMe_2)_5$  в 5 мл толуола при интенсивном перемешивании шприцом было прибавлено 225 мкл (5 ммоль) сероуглерода, раствор немедленно темнеет. Через 12 ч выпадает большое количество темно-оранжевого осадка, который был отфильтрован на воздухе. Фильтрат при стоянии меняет цвет с коричневого на зеленый. При медленном упаривании на воздухе из зеленого раствора вырастают несколько коричневых кристаллов  $Ta(CH_2NCH_3)dtc_3$ .

Для  $C_{11}H_{23}N_4S_6Ta$  вычислено %: С 22.6, Н 4.0, N 9.6; найдено %: С 22.3, Н 3.8, N 9.2.

### 2.2.38 Получение $Ta(^{me}dtc)_4Cl$

К охлажденному до  $-80^\circ C$  раствору 400 мг (1 ммоль)  $Ta(NMe_2)_5$  в 5 мл толуола при интенсивном перемешивании шприцом было прибавлено 225 мкл (5 ммоль) сероуглерода. Через 12 часов выпадает большое количество осадка, который был отфильтрован под аргоном и растворен в 15 мл хлористого метилена. При незначительном упаривании в вакууме из раствора вырастают ярко-оранжевые кристаллы  $Ta(^{me}dtc)_4Cl \cdot CH_2Cl_2$ . Выход: 370 мг (47%).

Для  $C_{13}H_{26}N_4S_8Cl_3Ta$  вычислено %: С 19.96, Н 3.4, N 7.2, S 32.8; найдено %: С 19.9, Н 3.8, N 7.3, S 33.2.

ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2958 ср, 2920 ср, 2777 ср, 2134 ср, 1958 ср, 1556 с, 1448 ср, 1395 с, 1314 ср, 1267 ср, 1243 ср, 1146 с, 1047 ср, 994 ср, 979 ср, 871 сл, 784 сл, 734 ср, 702 сл, 574 сл, 478 сл, 447 сл.

ESI(+)-MS ( $CH_3CN$ ) m/z: 661  $[M]^+$

### 2.2.39 Получение $\text{TaS}_2(\text{me}^{\text{e}}\text{dtc})_3$ и $\text{TaS}(\text{me}^{\text{e}}\text{dtc})_3$

К охлажденному до  $-80^\circ\text{C}$  раствору 400 мг (1 ммоль)  $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$  и 65 мг (2 ммоль) серы в 5 мл толуола при интенсивном перемешивании через тефлоновый шланг был прибавлен охлажденный раствор 225 мкл (5 ммоль) сероуглерода в 1 мл толуола. Через 12 ч медленного нагревания от  $-80^\circ$  до комнатной температуры реакционная смесь приобрела зеленый цвет, и выпало большое количество зеленого осадка с крупными кристаллами, представляющими собой сокристаллизат  $\text{TaS}_2(\text{me}^{\text{e}}\text{dtc})_3$  и  $\text{TaS}(\text{me}^{\text{e}}\text{dtc})_3$ .

ESI(+)-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}+\text{HCOOH}$ )  $m/z$ : 557.9  $\text{TaOH}(\text{me}^{\text{e}}\text{dtc})_3^+$ , 573.9  $\text{TaSH}(\text{me}^{\text{e}}\text{dtc})_3^+$ , 595.9  $\text{TaS}_2\text{H}(\text{me}^{\text{e}}\text{dtc})_3^+$ , 660.9  $\text{Ta}(\text{me}^{\text{e}}\text{dtc})_4^+$ .

### 2.2.40 Получение $\text{TaS}(\text{SCPz}_3)\text{Pz}_2$

К раствору 200 мг (500 мкмоль)  $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$  в 5 мл толуола при интенсивном перемешивании прибавили 240 мг 3,5-диметилпиразола. Смесь выдерживалась при  $80^\circ\text{C}$  в течение 12 ч, после чего была упарена досуха под вакуумом. К желтому осадку прибавили 5 мл толуола и 115 мкл (2.5 ммоль) сероуглерода. Смесь перемешивали в течение 12 ч, после чего была упарена досуха и перерастворена в 3 мл толуола. Из темно-коричневой смеси отфильтровали небольшое количество слабо окрашенного осадка, а из фильтрата при охлаждении выпадает несколько кристаллов продукта.

Для  $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{N}_{10}\text{S}_2\text{Ta}$  вычислено %: С 42.6, Н 4.8, N 19.1; найдено %: С 44.3, Н 5.2, N 19.9.

### 2.2.41 Получение $[\text{Ta}_4\text{S}_4(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]$

К раствору 100 мг (250 мкмоль)  $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$  и 80 мг (2.5 ммоль) серы в 5 мл толуола при интенсивном перемешивании через тефлоновый шланг был прибавлен раствор 220 мкл (630 мкмоль) дифенилфосфина в 1 мл толуола, после чего раствор перемешивался 12 ч без нагревания, затем был убран в холодильник. Через несколько суток выпадает большое количество темного осадка, среди которого несколько красно-коричневых кристаллов  $[\text{Ta}_4\text{S}_4(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]$ .

Для  $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{P}_6\text{S}_{16}\text{Ta}_4$  вычислено %: С 36.8, Н 2.6; найдено %: С 38.0, Н 2.3.

## Результаты и обсуждение

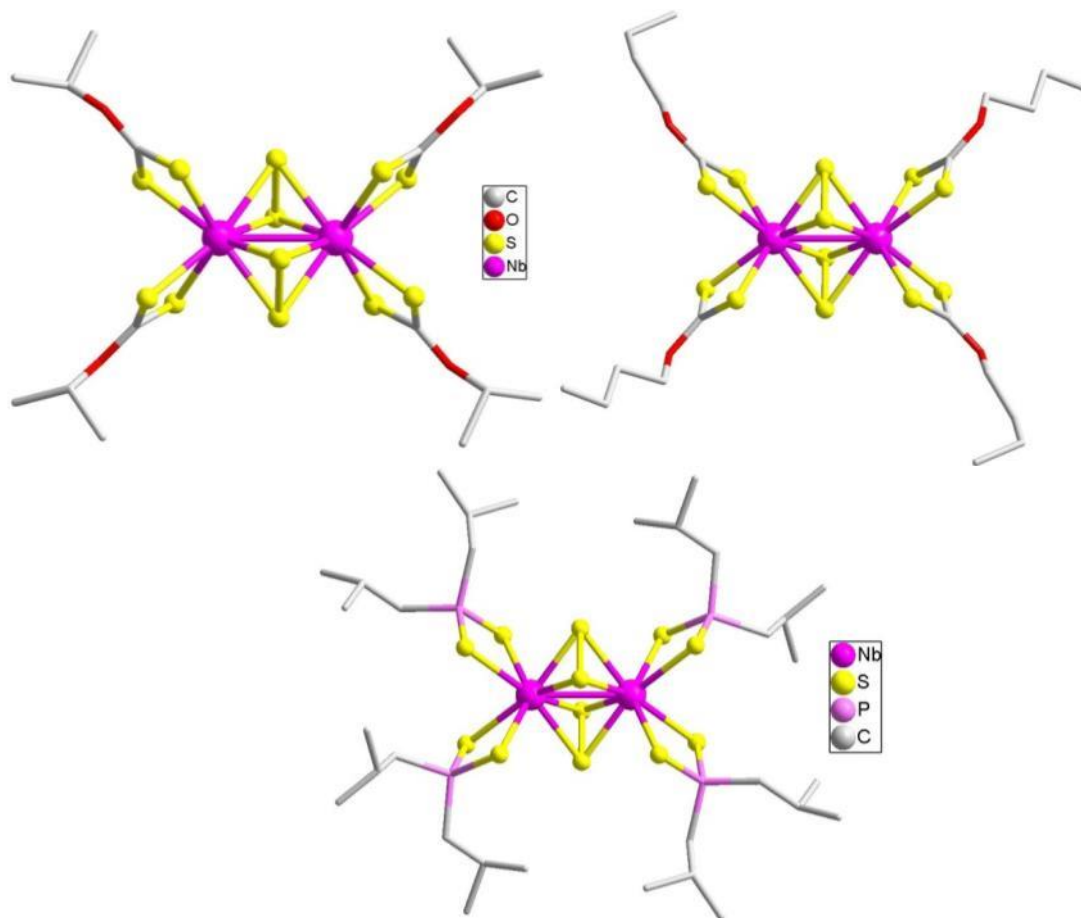
### 3.1 Комплексы ниобия

В настоящей работе получено 24 соединения на основе кластерного ядра  $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$ , которые можно разделить по типу донорных атомов вводимых лигандов на комплексы с S-донорными лигандами, N-донорными и аквакомплекс  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ . Изложение будет следовать этому делению.

#### 3.1.1 Комплексы с S-донорными лигандами

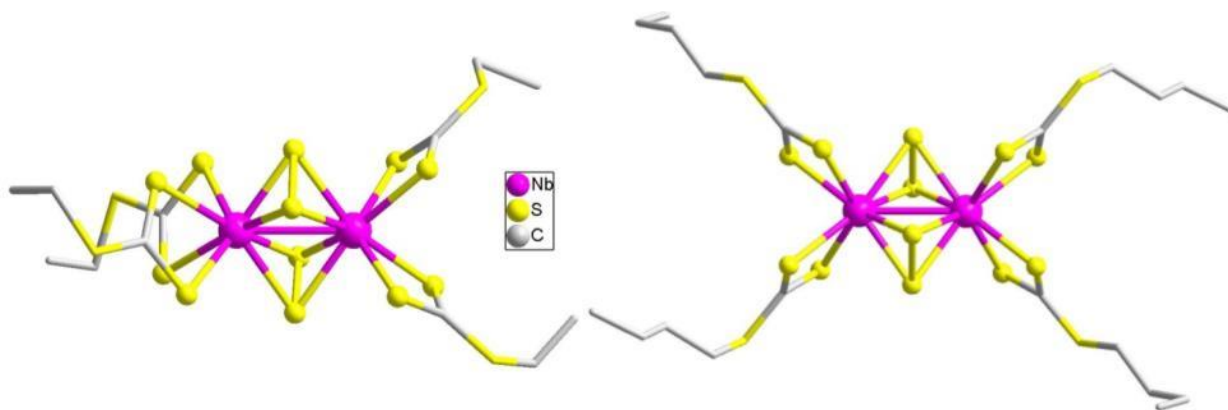
##### *Синтез*

Алкилксантогенатные  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{COR})_4]$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{}^i\text{Pr}, \text{Bu}, \text{}^i\text{Am}$ ) и дитиофосфинатный  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_4]$  комплексы были получены реакцией обмена лигандов в растворе из  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]$  и соответствующих калиевых или натриевых солей с удовлетворительными выходами. Для изопропилксантогенатного и бутилксантогенатного комплексов удалось после хроматографической очистки получить пригодные для РСА монокристаллы [150].



**Рис. 80** Строение комплексов  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CO}^i\text{Pr})_4]$  (слева),  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{COBu})_4]$  (справа) и  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_4]$  (снизу).

Алкилтиоксантогенаты состава  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CSR})_4]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Pr}, \text{Bu}$ ) были получены в несколько стадий, поскольку лиганды  $\text{RSCS}_2^-$  не являются коммерчески доступными. Комплексы с тиоксантогенатными лигандами могут быть получены внедрением  $\text{CS}_2$  по связи  $\text{M}-\text{S}$  в  $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{SR})_2$  [151],  $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{SR}$  [152]; другим способом является координация алкилтиоксантогената, получаемого *in situ* из алкилтиола и  $\text{CS}_2$  в растворе  $\text{NaOH}$  [153]. Третий способ заключается в алкилировании координированного тиокарбоната  $\text{CS}_3^{2-}$  [154]. Тиокарбонат натрия в системе вода-этанол быстро гидролизует, поэтому целесообразно использование для замещения лигандов катионного комплекса  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ , который обладает большей реакционной способностью в реакциях замещения лигандов, чем анионный комплекс  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]^{4-}$ . Предварительные эксперименты показали, что  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]^{4-}$ , действительно, реагирует с тритиокарбонатом лишь в незначительной степени. Полученный  $\text{Na}_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{CS}_3)_4]$  гораздо более устойчив к гидролизу, и, что немаловажно, малорастворим в водно-спиртовой смеси, что позволяет без труда быстро выделять его из реакционной смеси. Однако аналитически чистый продукт получен не был. Реакция алкилирования тритиокарбонатного комплекса проводилась в ацетонитриле. Продукты очищались колоночной хроматографией на силикагеле, и упариванием растворителя были получены пригодные для РСА монокристаллы этилтиоксантогенатного и бутилтиоксантогенатного комплексов [155].



**Рис. 81** Строение комплексов  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CSEt})_4]$  (слева) и  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CSBu})_4]$  (справа)

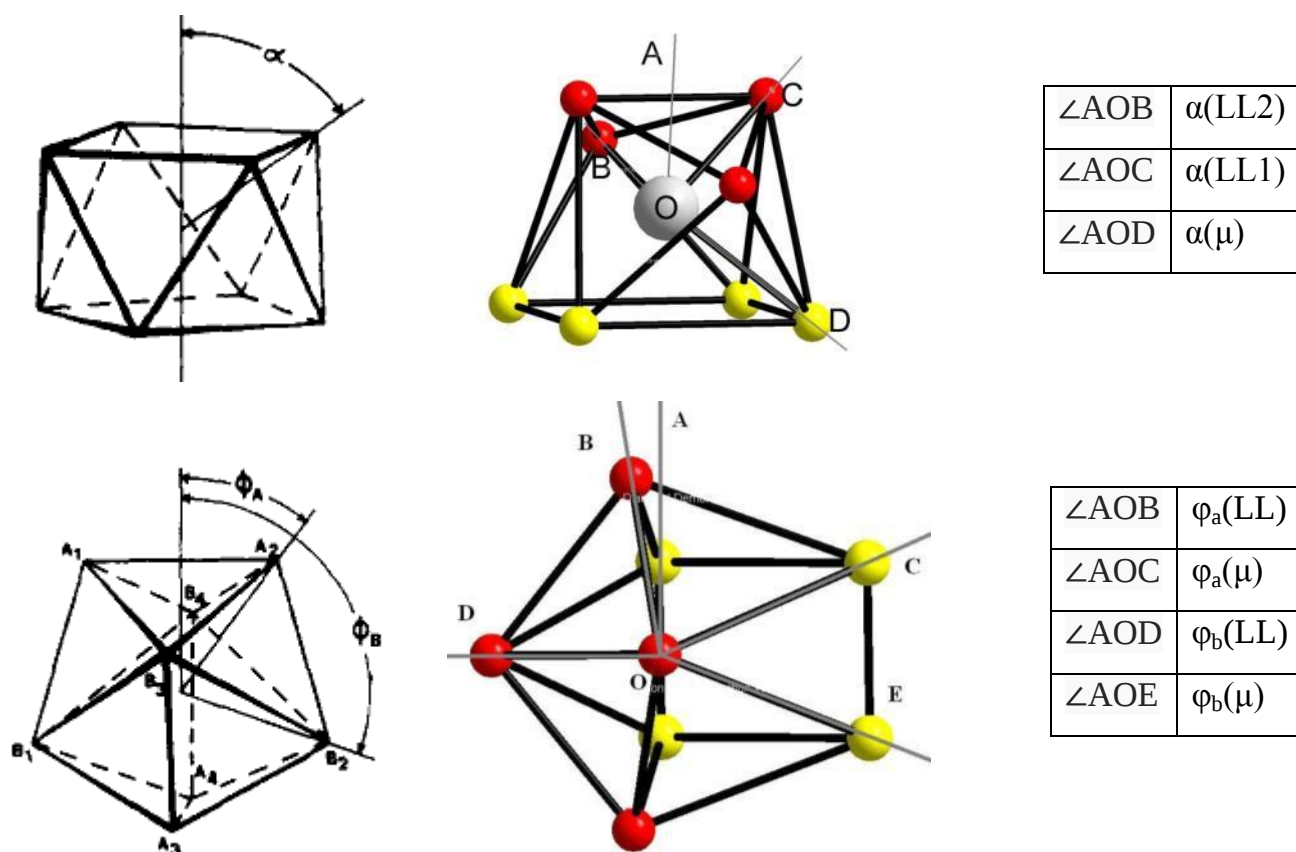
Характерные полосы поглощения для синтезированных комплексов в ИК-спектрах и их отнесение представлены в таблице 1.

**Таблица 1 Характерные полосы поглощения серосодержащих лигандов**

| Соединение                                                       | $\nu(\text{C-O})$ | $\nu(\text{C=S})$ | $\nu(\text{C-S})$ |
|------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_4]$    | 1102              | 1260              | 1040              |
| $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{OCS}_2)_4]$    | 1088              | 1261              | 1028              |
| $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2)_4]$    | 1098              | 1261              | 1022              |
| $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2)_4]$ | 1047              | 1242              | 1047              |
| $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{CH}_3\text{SCS}_2)_4]$             | нет               | 1262              | 1020              |
| $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{SCS}_2)_4]$    | нет               | 1262              | 1023              |
| $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{SCS}_2)_4]$    | нет               | 1262              | 1022              |
| $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{SCS}_2)_4]$    | нет               | 1262              | 1022              |
| $\text{Na}_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{CS}_3)_4]$              | нет               | 1219              | 988               |

#### *Геометрия ксантогенатных и тиоксантогенатных комплексов*

Несмотря на кажущуюся сложность в представлении геометрии изомеров восьмикоординированного узла, есть наглядный способ связать любой координационный полиэдр с восемью вершинами с тремя базовыми полиэдрами: кубом, квадратной антипризмой и тригональным додекаэдром. Характеристикой искажения антипризмы является угол  $\alpha$  – угол между инверсионной осью четвертого порядка и связью металл-лиганд. Додэкаэдр характеризуют два угла -  $\phi_a$  и  $\phi_b$ . Поскольку координационный полиэдр ниобия в наших комплексах явно не является кубом, будут рассматриваться только первые два варианта. Поскольку реальный полиэдр вокруг ниобия может в равной степени рассматриваться и как сильно искаженный додекаэдр, как и антипризма, мы ввели дополнительные угловые характеристики (рис 82).



**Рис. 82** Угловые параметры антипризмы, додекаэдра и полиэдра  $\{NbS_4(LL)_2\}$

Полученные в результате угловые параметры узла  $\{NbS_4(LL)_2\}$  представлены в таблице 2.

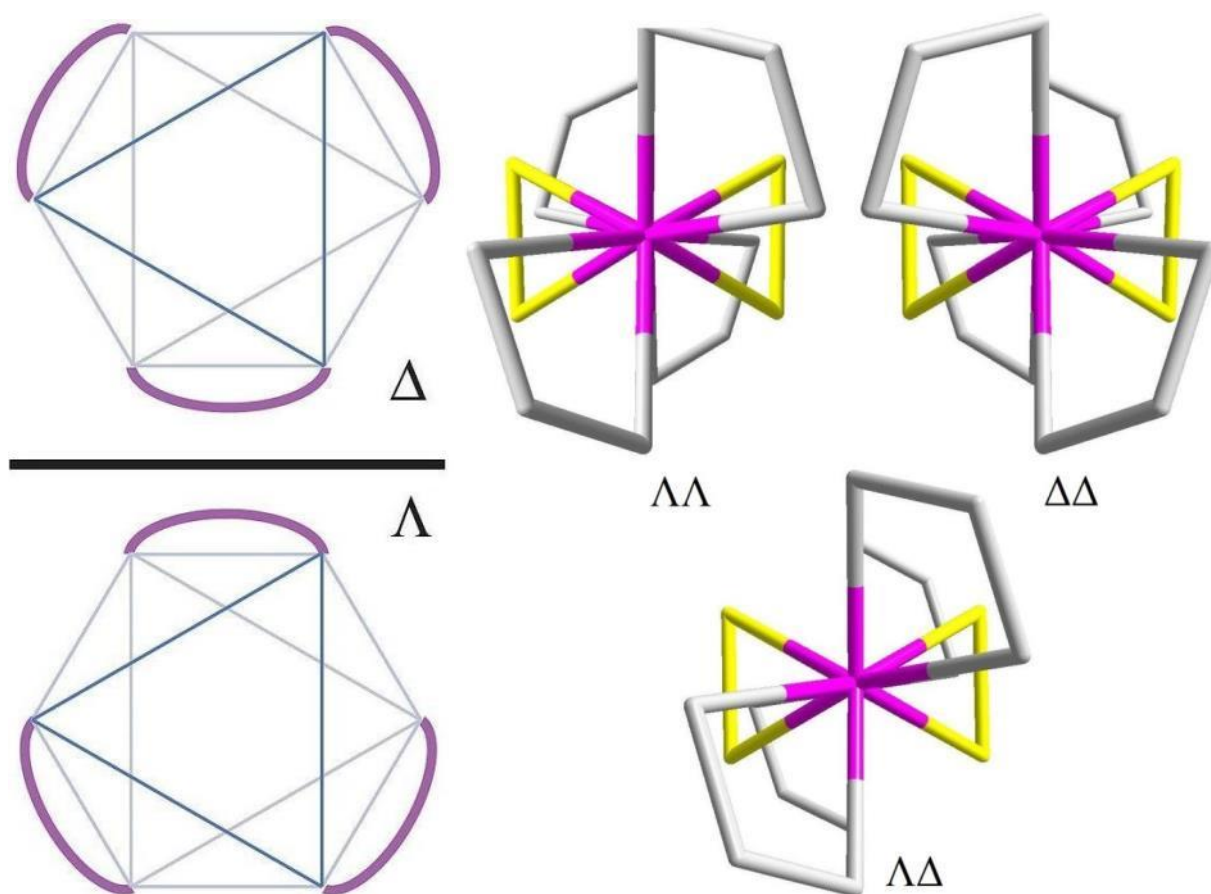
**Таблица 2** Угловые параметры координационных узлов ниобия

| Соединение                | $\alpha(LL1),^\circ$ | $\alpha(LL2),^\circ$ | $\alpha(\mu),^\circ$ | $\varphi_a(LL),^\circ$ | $\varphi_a(\mu),^\circ$ | $\varphi_b(LL),^\circ$ | $\varphi_b(\mu),^\circ$ |
|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| $[Nb_2S_4(S_2CO^iPr)_4]$  | 66                   | 44                   | 55                   | 15                     | 71                      | 99                     | 117                     |
| $[Nb_2S_4(S_2COBu)_4]$    | 67                   | 44                   | 55                   | 14                     | 70                      | 99                     | 115                     |
| $[Nb_2S_4(S_2CSEt)_4]$    | 67                   | 44                   | 55                   | 17                     | 62                      | 84                     | 107                     |
| $[Nb_2S_4(S_2CSBu)_4]$    | 67                   | 43                   | 55                   | 13                     | 71                      | 99                     | 116                     |
| $[Nb_2S_4(S_2P^iBu_2)_4]$ | 70                   | 45                   | 55                   | 6                      | 77                      | 83                     | 125                     |
| Антипризма                | 57                   | 57                   | 57                   | -                      | -                       | -                      | -                       |
| Додекаэдр                 | -                    | -                    | -                    | 36                     | 36                      | 108                    | 108                     |

Таким образом, варьирование заместителей в весьма широких пределах (Et, <sup>i</sup>Pr, Bu), не оказывает существенного влияния на количественные параметры, характеризующие координационный полиэдр вокруг атома ниобия.

*Геометрическая изомерия в хелатных комплексах  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{LL})_4]$  (LL – бидентатный лиганд)*

При координации четырех бидентатных лигандов к группировке  $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$  появляются геометрические изомеры. Если дисульфидные лиганды аппроксимировать как точечные монодентатные (по центру связи S–S), то вокруг каждого из атомов ниобия возникает искаженный октаэдр, для которого существуют лямбда и дельта изомеры, связанные с различной ориентацией хелатных циклов. Если повернуть октаэдр в проекцию «звезда Давида», то два хелатных цикла находятся в поле зрения и закручены винтом. Если этот винт левый, то этот изомер – лямбда, наоборот – дельта. Всего в  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{LL})_4]$  (LL – бидентатный лиганд) возможно 3 изомера –  $\Delta\Delta$ ,  $\Lambda\Delta$  и  $\Lambda\Lambda$ .  $\Lambda\Delta$  изомер центросимметричен и взаимным расположением LL напоминает заслоненную конформацию этана,  $\Delta\Delta$  и  $\Lambda\Lambda$  центра симметрии не имеют и являются парами энантиомеров.



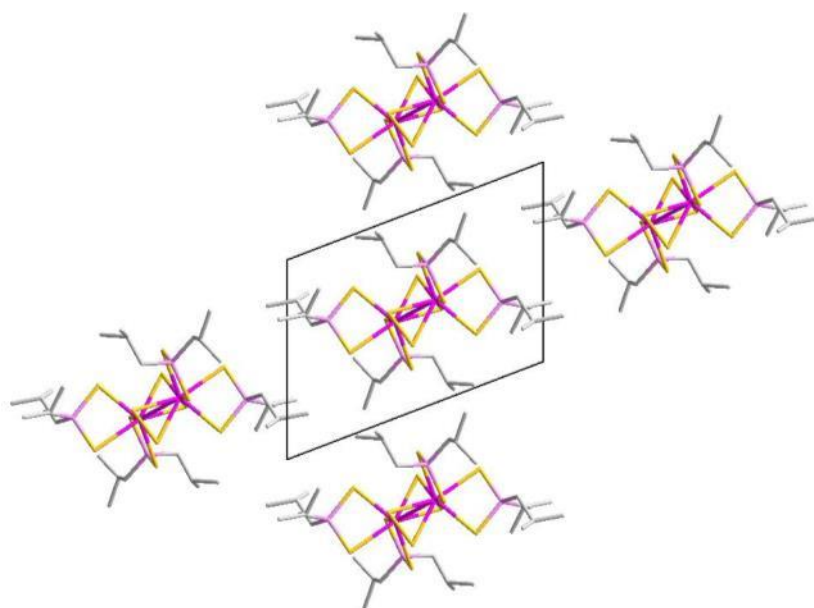
**Рис. 83**  $\Delta$  и  $\Lambda$  изомеры, и их сочетание в комплексах  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{LL})_4]$

Изопропилксантогенатный, бутилксантогенатный и бутилтиоксантогенатный комплексы присутствуют в кристалле в виде  $\Lambda\Delta$  изомеров. Поскольку молекула имеет

центр симметрии, то ее геометрический центр (середина связи Nb–Nb) лежит в центре инверсии решетки. Взаимная упаковка молекул в кристалле обеспечивается, прежде всего, контактами S...S и плотнейшей упаковкой алкильных радикалов. Структуру бутилтиоксантогенатного комплекса определяет плотная упаковка бутильных радикалов в промежутки между фрагментами  $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}$  соседних молекул, а расстояния между дисульфидными группами соседних молекул достаточно велики – 3.5 – 3.6 Å. В структуре бутил- и изопропилксантогенатного комплексов органические радикалы располагаются аналогично, но контакты S...S значительно короче и составляют всего 3.0 – 3.1 Å.

Упаковка этилтиоксантогенатного комплекса заметно отличается от остальных – это обусловлено присутствием в кристалле не  $\Delta\Delta$ , а смеси  $\Lambda\Lambda$  и  $\Delta\Delta$  – изомеров, в структуре присутствуют слои, в которых связи Nb–Nb параллельны, в то время как в соседних слоях связи находятся под углом. Архитектура контактов S...S заметно отличается от вышепредставленной, присутствуют контакты длиной 3.7 Å между дисульфидным мостиком и атомом серы тиоксантогенатного лиганда молекулы, принадлежащей соседнему слою, расстояния же между молекулами в слое гораздо больше – 4.2 Å между дисульфидным мостиком и атомом серы тиоксантогенатного лиганда соседней молекулы в слое.

Упаковка дитиофосфинатного комплекса также слоистая, однако, слои не связаны невалентными контактами, взаимное расположение молекул обусловлено плотнейшей упаковкой изобутильных группировок.



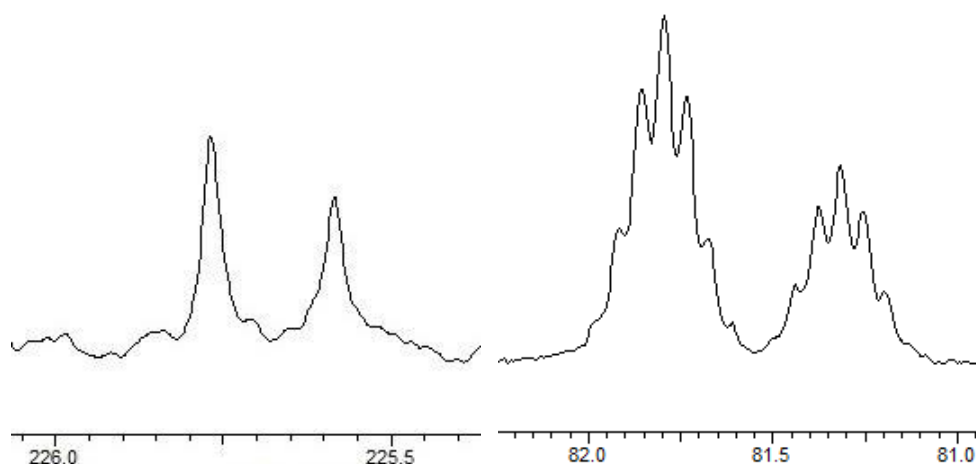
**Рис. 83** Упаковка молекул  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_4]$  в кристалле

Геометрические параметры комплексов приведены в таблице 3.

**Таблица 3 Характерные длины связей**

| Соединение                                                                                      | Длина связи d, Å |      |      |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------|------|------|
|                                                                                                 | Nb–Nb            | Nb–L | Nb–S | S–S  |
| [Nb <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (S <sub>2</sub> CO <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> ]              | 2.89             | 2.59 | 2.51 | 2.04 |
| [Nb <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (S <sub>2</sub> COBu) <sub>4</sub> ]                            | 2.89             | 2.58 | 2.50 | 2.03 |
| [Nb <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (S <sub>2</sub> CSEt) <sub>4</sub> ]                            | 2.87             | 2.59 | 2.52 | 2.04 |
| [Nb <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (S <sub>2</sub> CSBu) <sub>4</sub> ]                            | 2.88             | 2.58 | 2.51 | 2.03 |
| [Nb <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (S <sub>2</sub> P <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] | 2.90             | 2.63 | 2.51 | 2.02 |

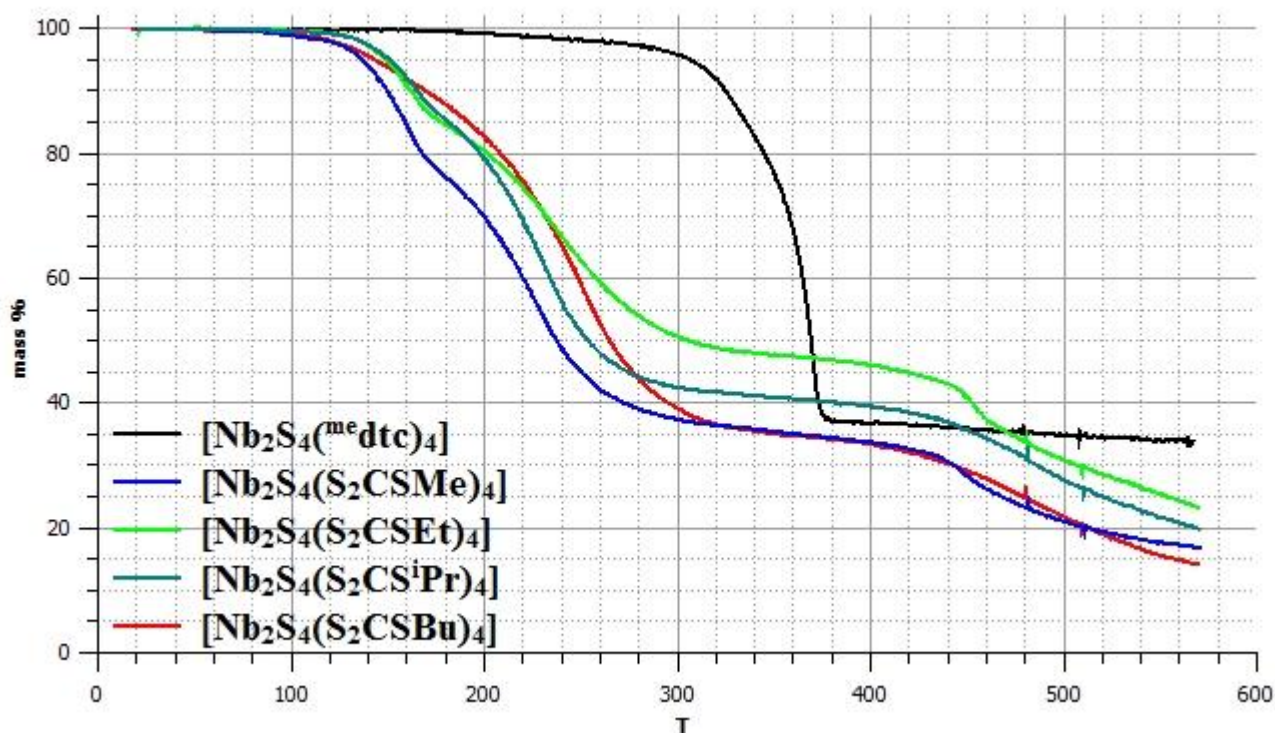
Поскольку в реакционной смеси нет никаких предпосылок к предпочтительному образованию только centrosymmetric изомера в одном случае, либо неcentrosymmetric в другом, было предложено проверить массу вещества на наличие смеси всех трех возможных изомеров. Удобным способом для этого является <sup>13</sup>C ЯМР, поскольку карбоксильный атом углерода находится ближе всего к ядру, а значит, различия во взаимном расположении дисульфидных и внешних лигандов оказывают наибольшее влияние на электронную структуру именно этого атома. Поскольку энантиомеры ΛΛ и ΔΔ являются точными зеркальными отражениями, и их электронная структура идентична, то в ахиральном растворителе их спектры ЯМР совпадают, а спектр диастереомера ΔΛ отличается. Таким образом, сигналы карбоксильного атома углерода от энантиомерной пары ΛΛ и ΔΔ, и их диастереомера ΔΛ изомера должны различаться наиболее заметно. Сигнал от этого атома для ксантогенатных лигандов находится в области 224–226 м.д, при этом различие между формами составляет ~0.2 м.д. Сигналы же от дальних атомов углерода и связанных с ними протонов не различаются для изомеров. Количественное соотношение изомеров ΛΛ : ΔΔ : ΔΛ должно быть, согласно общей логике, 1:1:2, но проверить это при помощи <sup>13</sup>C ЯМР невозможно. Аналогичное различие показывает и спектр <sup>31</sup>P ЯМР комплекса [Nb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(S<sub>2</sub>P<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (рис. 84). Однако спектр ПМР уже не различает изомерные формы, из-за наложения большого количества близко расположенных дублетов и триплетов линии в спектре представлены сложными мультиплетами.



**Рис. 84** Фрагмент спектра  $^{13}\text{C}$  ЯМР  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{COBu})_4]$  (слева) и  $^{31}\text{P}$  ЯМР  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_4]$  (справа)

#### *Термическое поведение*

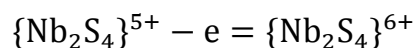
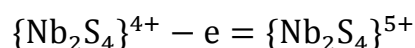
Тиоксантогенатные комплексы, как наиболее богатые серой и не содержащие кислорода, были испытаны в качестве прекурсоров для получения  $\text{NbS}_2$ . Комплексы разлагались в атмосфере гелия в интервале температур 20-500°C, потеря массы для всех четырех комплексов начинается от 120°C и происходит в две плохо разрешенные ступени: потеря около 20% массы происходит до 200°C, остальная потеря массы от 200 до 300°C. Общая потеря массы метил-, изопропил- и бутилтиоксантогенатного комплексов соответствует образованию  $\text{NbS}_2$  стабильного до 500°C в условиях эксперимента. Поскольку по данным РФА продукты термоллиза аморфны, состав был доказан при помощи КР спектроскопии (характерные полосы Nb–S: 148, 158, 192, 260, 337, 388  $\text{cm}^{-1}$ ) и EDX, показавшим корректное соотношение Nb:S. При термоллизе образуется также некоторое количество углерода, особенно при разложении этилтиоксантогенатного комплекса. Для сравнения был изучен термоллиз известного комплекса  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{etdtc})_4]$ , который оказался устойчивым вплоть до 300°C, а при дальнейшем нагреве также превращался в дисульфид ниобия (рис. 85).



**Рис. 85** Термическое поведение тиоксантогенатных и дитиокарбаматного комплексов

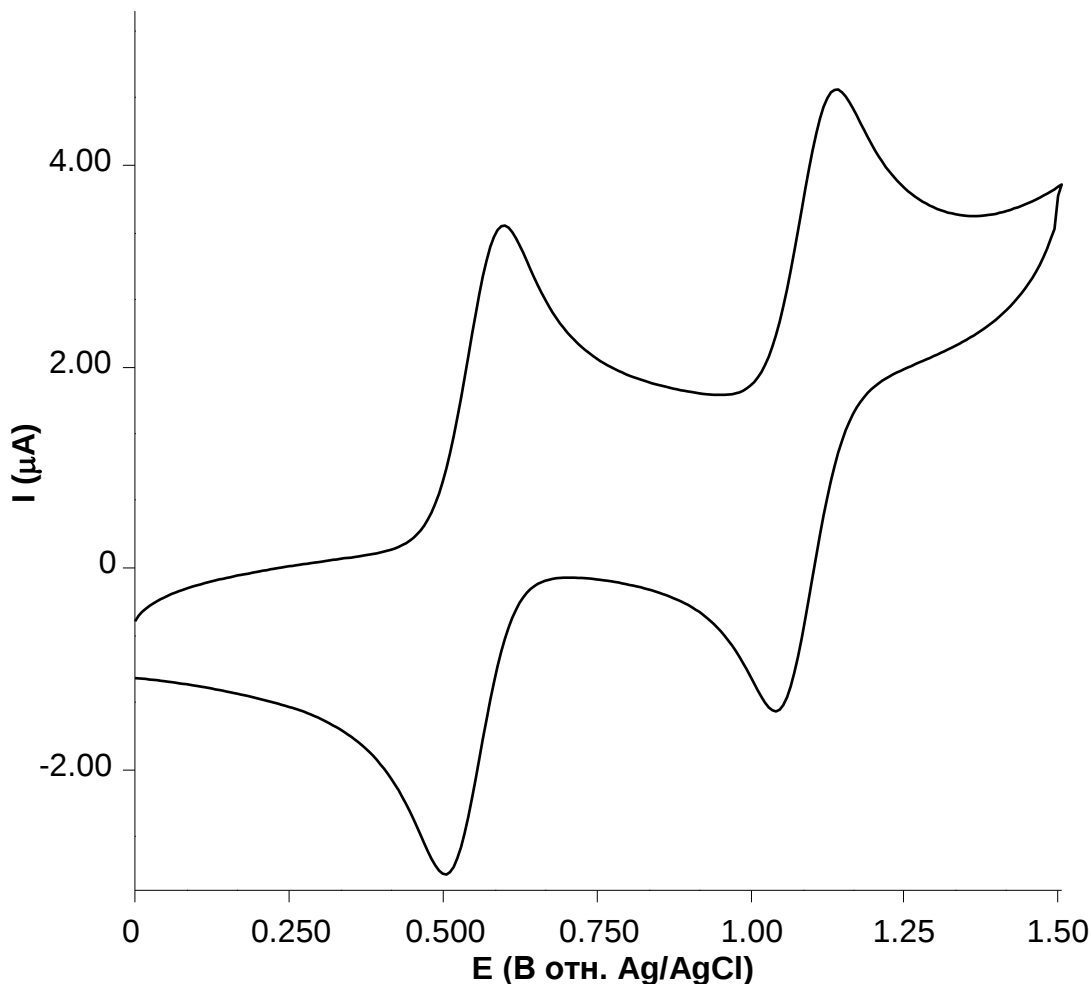
#### *Электрохимические свойства*

Циклическая вольтамперограмма 0.6 mM раствора  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_4]$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутствии 0.05 M раствора  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  при скорости развертки – 0.1 В/с показывает две редокс-пары в области потенциалов от 0 до 1.5 В, соответствующие последовательным процессам металл-центрированного окисления ядра:



Значения формального потенциала ( $E_{1/2}$ ) составляют 0.55 В ( $\Delta E=0.09$  В) и 1.10 В ( $\Delta E=0.09$  В) относительно хлорсеребряного электрода. Оба процесса являются квази-обратимыми одноэлектронными. Значения  $\Delta E$ , равные 0.09 В для каждой пары, на 0.03 В больше значения 0.06 В, характерного для полностью обратимой одноэлектронной электродной реакции. Значения  $I_c/I_a$  составляют 1.0 для первой пары и 1.1 для второй пары. Отношение тока к корню квадратному из скорости развертки ( $I_v^{-1/2}$ ) является постоянной величиной для пары при 0.55 В. Это указывает на то, что данный процесс контролируется диффузией вещества к поверхности электрода. Аналогичный квазиобратимый одноэлектронный процесс был найден в  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{etdte})_4]$

( $E_{1/2}=0.55$  В,  $\Delta E = 0.29$  В), дальнейшее окисление протекает необратимо [33]. Мы также исследовали ксантогенатные и тиоксантогенатные комплексы, но в схожих условиях обратимых процессов не обнаружили.

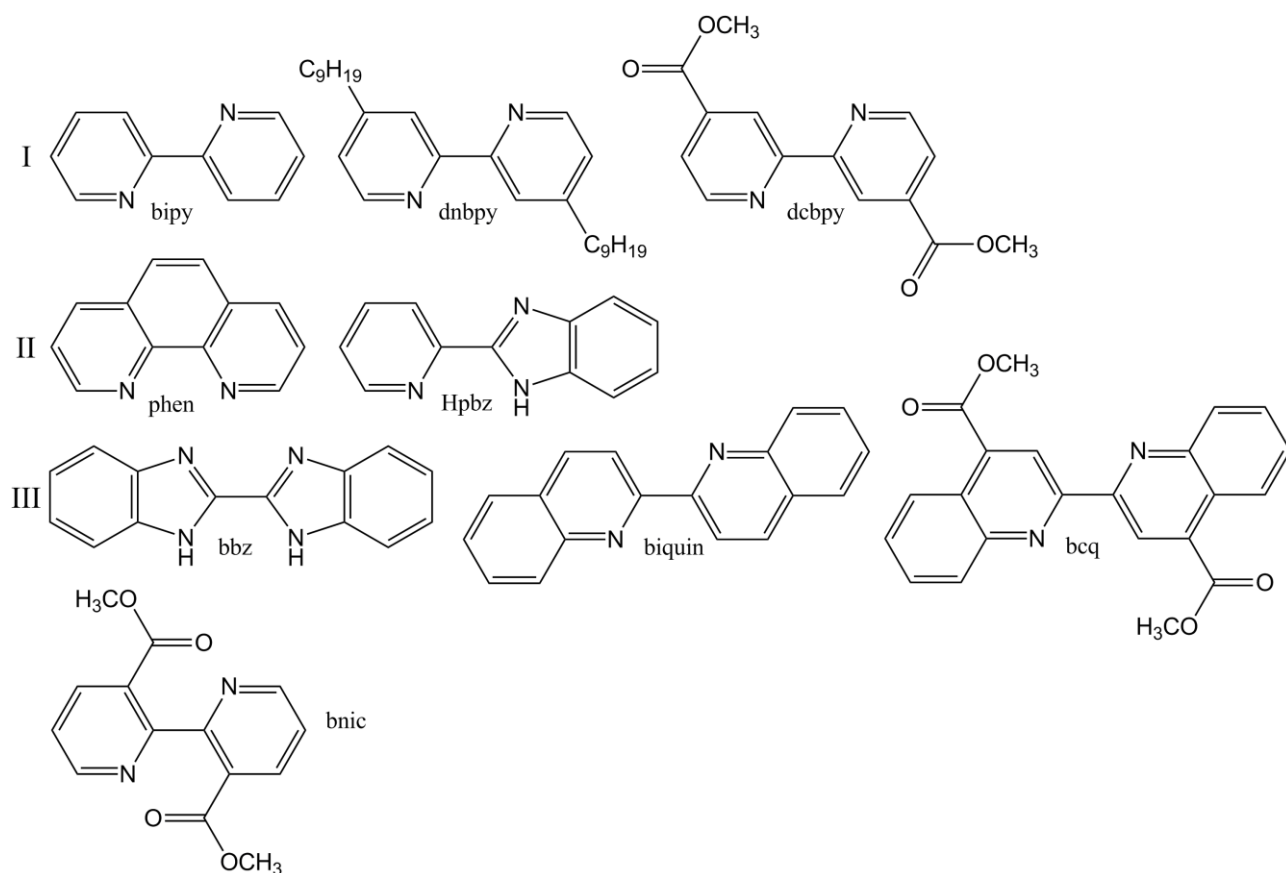


**Рис. 86** Циклическая вольтамперограмма раствора  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_4]$

### 3.1.2 Комплексы с N-донорными лигандами

#### *Синтез*

Общим способом получения как моно-, так и дизамещенных комплексов является замена роданидных лигандов при ядре  $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$  в растворе при кипячении в  $\text{CH}_3\text{CN}$  или нагревании в ДМФА, причем природа лиганда определяет степень замещения, а именно, вхождение в координационную сферу одного или двух бидентатных лигандов. Исследованные нами лиганды можно разделить на три группы: образующие монозамещенные продукты, образующие моно- и дизамещенные продукты и вообще не вступающие в реакцию замещения в данных условиях.

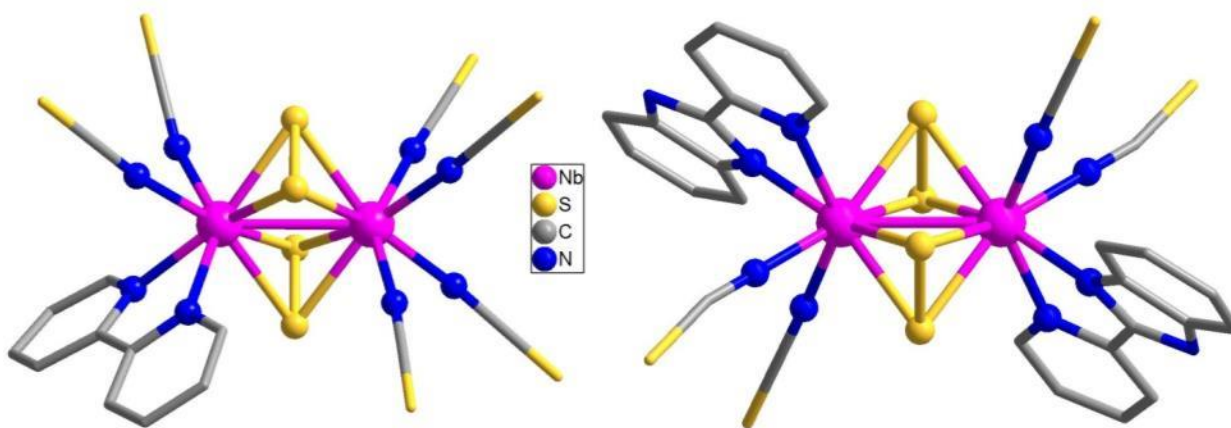


**Рис. 88** Используемые в работе лиганды

К первой группе относятся лиганды – производные 2,2'-бипиридила: незамещенный bipy, dc bpy, dnbpy. Общим свойством этих лигандов является способность к взаимному вращению гетероциклических колец, причем известно, что в свободном виде в растворе они находятся в транс-положении.

Ко второй группе относятся лиганды с фиксированным цис-положением донорных атомов, такие как phen и Hpbz.

К третьей группе – веществам, не вступающим в реакцию замещения, относятся лиганды различной типологии: biquin, bbz, bcq, bníc.



**Рис. 87** Строение комплексов  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6\text{bipy}]^{2-}$  и  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_4(\text{Hpbz})_2]$

Рассмотрим подробнее причины различного поведения формально похожих лигандов. Известно, что лиганды с жестко зафиксированным цис-положением донорных атомов образуют более прочные хелатные комплексы, чем лиганды со свободным положением донорных атомов, это объясняется эффектом преорганизации координационной сферы и созданием высокой «эффективной концентрации» донорных атомов вблизи атома металла. Предельным случаем такого эффекта преорганизации является макроциклический эффект, когда константа устойчивости комплекса с макроциклическим лигандом значительно превышает константу устойчивости для аналогичного незамкнутого лиганда. Так, например, константа устойчивости комплекса  $\text{Ni}^{2+}$  с цикламом на семь порядков больше константы для комплекса с незамкнутым бис(β-аминоэтил)пропилендиамином ( $\lg \frac{K_{\text{cyclam}}}{K_{\text{acyclic}}} = 7$ ). В случае сравнения устойчивости комплексов с *bipy* и *phen*, например с  $\text{Fe}^{3+}$ , различие не настолько велико, но поскольку комплекс содержит три лиганда, суммарный эффект приводит к весьма значительному различию в константах ( $\lg \frac{\beta_{\text{phen}}}{\beta_{\text{bipy}}} = 4.6$ ) [156]. Это различие между *bipy* и *phen* объяснимо с точки зрения энергии смены лигандом конформации. В таблице 4 приведены расчетные данные энергии поворота лиганда относительно транс-положения при 298 К:  $\Delta E_{\text{TS}}$  – энергия переходного состояния (поворот кольца около  $90^\circ$  от транс-положения),  $\Delta E_{\text{cis}}$  – энергия цис-положения (поворот кольца на  $180^\circ$  от транс-положения) [157].

**Таблица 4 Энергетические параметры конформационного вращения лигандов**

| Лиганд | $\Delta E_{TS}$ , кДж/моль | $\Delta E_{cis}$ , кДж/моль |
|--------|----------------------------|-----------------------------|
| bipy   | 32.6                       | 26.8                        |
| dcbpy  | 31.2                       | 24.9                        |

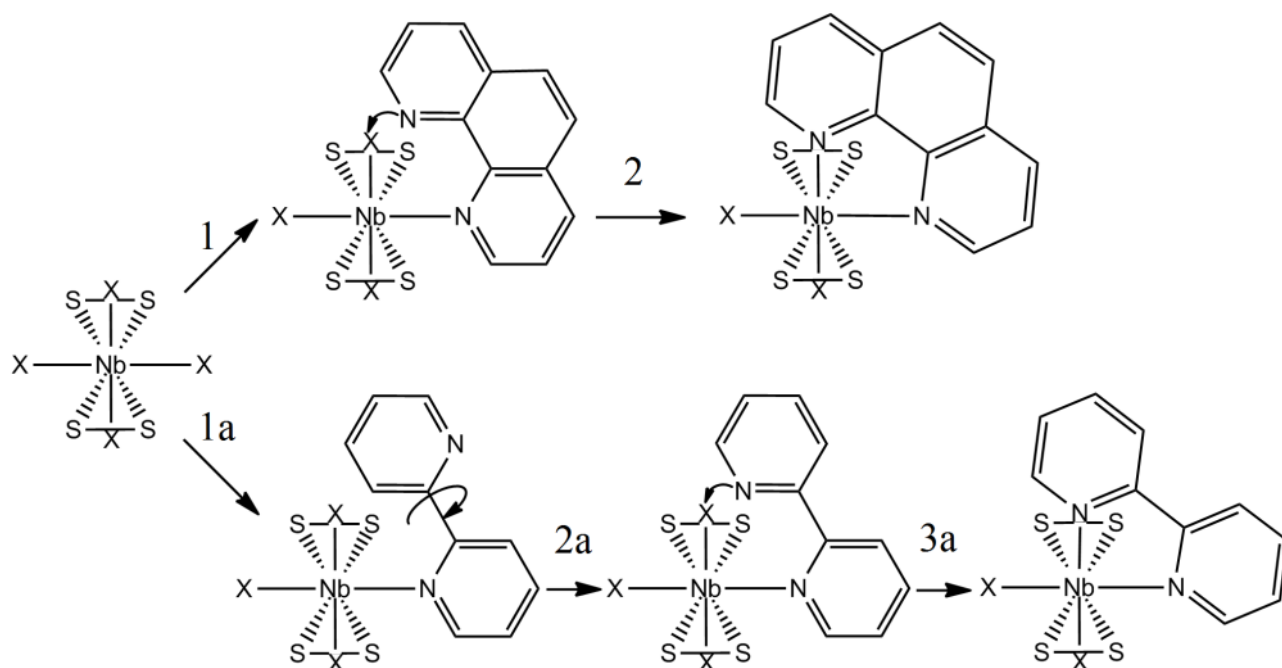
Используя рассчитанные термодинамические данные можно оценить, что энергия Гиббса реакции меняется при переходе от расчетной (298 К) к температуре проведения синтеза (355 К) незначительно, и не вносит заметных различий в соотношение форм цис/транс.

Расчеты для нонильных или каких либо других алкильных заместителей в статье не описаны, но, согласно общей логике, вывод авторов об увеличении энергии поворота при введении электронных доноров (рассчитано для гидроксильных, меркапто- и amino- заместителей) по сравнению с незамещенным bipy можно распространить и на dnbpy.

Отличия в геометрии второй группы лигандов очевидны – phen имеет фиксированную цис-конформацию донорных атомов, а в Hpbz донорные атомы имидазольного кольца эквивалентны из-за быстрого обмена протонов, что позволяет считать этот лиганд также находящимся всегда в цис-конформации.

Другим заслуживающим внимания моментом является то, что при замещении роданидных лигандов на гетероциклические происходит отрыв отрицательно заряженного лиганда от положительно заряженного ядра с последующим присоединением нейтрального лиганда и, следовательно, роста заряда ядра. Это объясняет отсутствие примеров тетразамещенных кластеров типа  $[Nb_2S_4(bipy)_4]^{4+}$  при сравнительно легком образовании комплексов с анионными лигандами типа  $[Nb_2S_4(acac)_4]$  или  $[Nb_2S_4(CS_3)_4]^{4-}$ . С целью построения тетразамещенного комплекса нами была проведена реакция с Hpbz, который является слабой N–H кислотой ( $K_a=12.05$  [158]), но при координации к металлу его кислотность значительно возрастает [159], однако этот лиганд проявил себя совершенно аналогичным фенантролину, и депротонирование замечено не было.

Подытоживая все аргументы о различии первой и второй группы, можно построить общую схему реакции:



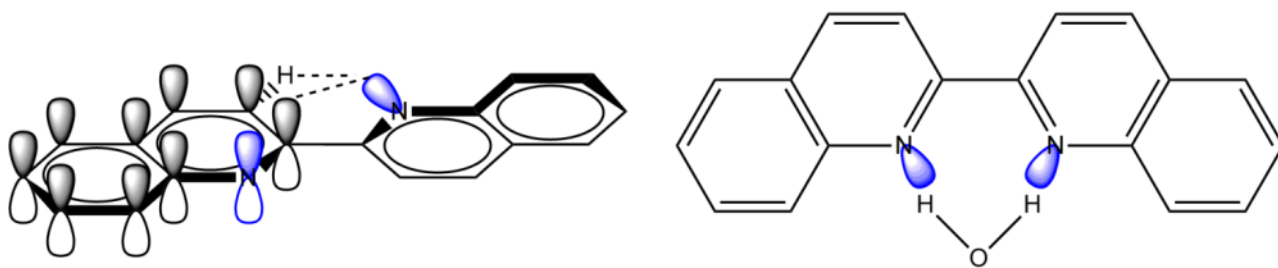
**Рис. 89** Различие в механизме замещения лигандами первой и второй группы

Первая стадия в обоих случаях обратима, так как монодентатный заряженный лиганд может успешно конкурировать с монодентатно закрепленным незаряженным лигандом, и при увеличении степени замещения и, как следствие, росте заряда комплекса, константа ( $K_n = \frac{[LL][Nb_2S_4(NCS)_{10-2n}]}{[NCS]^2[Nb_2S_4(NCS)_{8-2n}(LL)]}$ ) первой стадии падает в ряду  $[Nb_2S_4(NCS)_8]^{4-} > [Nb_2S_4(NCS)_6(LL)]^{2-} > [Nb_2S_4(NCS)_4(LL)_2]^0 > [Nb_2S_4(NCS)_2(LL)_3]^{2+}$ , чем можно объяснить прекращение реакции на ступени моно- или ди-замещенного нейтрального комплекса, и только замыкание хелатного цикла в последней стадии делает процесс необратимым. Из этого можно предположить, что комплекс  $\{[Nb_2S_4(NCS)_5(\eta_2\text{-bipy})(\eta_1\text{-bipy})]\}^\pm$  после стадии 1a не претерпевает перегруппировки 2a, но элиминирует монодентатно координированный лиганд bipy с возвращением к комплексу  $[Nb_2S_4(NCS)_6\text{bipy}]^{2-}$ .

Третья группа объединяет все гетероциклические лиганды, которые не вступили в реакцию замещения ни в данных, ни в более жестких условиях. Анализ причин их инертности весьма полезен для понимания процесса комплексообразования в данной системе. Третья группа состоит из лигандов двух классов: первый класс лигандов – лиганды с протяженной  $\pi$ -системой (biquin, bbz, bcq), второй класс – лиганды с фиксированным транс-положением (bnic). Эксперимент с изомером dcbpy – диметиловым эфиром 2,2'-диникотиновой кислоты (bnic), был проведен с целью

проверить способность сложноэфирной группировки также принимать участие в образовании хелатного цикла N–Nb–O, однако в данном случае хелатный цикл должен быть семичленным, такие примеры в химии ниобия чрезвычайно редки и известны только для N–Nb–N циклов [160]. Также не исключалась вероятность, что координация произойдет в промежуточном положении циклов при угле отклонения от транс-конформации между 90° и 180°, подобно 1,1'-динафтильным системам, однако координации не произошло ни в одном из вариантов.

Лиганды с протяженной  $\pi$ -системой показали значительное отличие от менее протяженных аналогов в реакционной способности, несмотря на сходное электронное строение и кислотность донорных атомов ( $pK_{a(\text{pyH})} - pK_{a(\text{quinH})} = 0.4$ ). Из различия в свойствах *bipy* и *biquin* следует аналогичное различие в свойствах *dcbru* и *bcq*, поэтому здесь будет рассмотрено только сравнение незамещённых лигандов. Интересным фактом является то, что *bcq* в вакууме находится в состоянии с минимальной энергией при угле отклонения от транс-конформации отличном от нуля из-за конкурирующего взаимодействия свободной электронной пары и с противолежащим атомом водорода, и с  $\pi$ -системой противолежащего кольца, поэтому реализуется компромиссный угол, позволяющий в достаточной степени оба перекрывания [161]. Минимум энергии находится около 45° и лежит ниже энергии транс-конформации на 6.3 кДж/моль, разница в энергии между минимумом энергии и цис-положением составляет ~23 кДж/моль, что значительно меньше соответствующей энергии для *bipy*, однако все еще является достаточно весомым вкладом в общую энтальпию процесса, локальным же минимумом энергии среди цисоидных конформаций (при углах отклонения >90°) является угол в 120°, который лежит выше абсолютного минимума на ~10 кДж/моль. Однако при рассмотрении системы *biquin* – H<sub>2</sub>O ситуация меняется кардинально за счет стабилизации цис-конформации водородными связями с молекулой воды: цис-комплекс с водой лежит на 79 кДж/моль ниже по энергии, чем комплекс, в котором циклы расположены под углом 40°, впрочем подобный комплекс значительно более инертен, чем свободный *biquin*, поскольку для координации требуется дополнительная энергия на разрыв водородных связей (рис. 90).



**Рис. 90** Стабилизация трансойдной и цис-конформаций фенантролина

На основании этого, а также того факта, что попытка активации лиганда при помощи интенсивного УФ облучения не привела к координации, а из реакционной смеси был выделен аддукт состава  $(Et_4N)_2(biquinH)_4[Nb_2S_4(NCS)_8](NCS)_2$ , можно предположить, что причиной являются не электронные факторы, а, вероятнее всего, стерические – так как в цис-конформации бензольные кольца biquin сонаправлены с электронными парами донорных атомов и отталкиваются от роданидных лигандов комплекса.

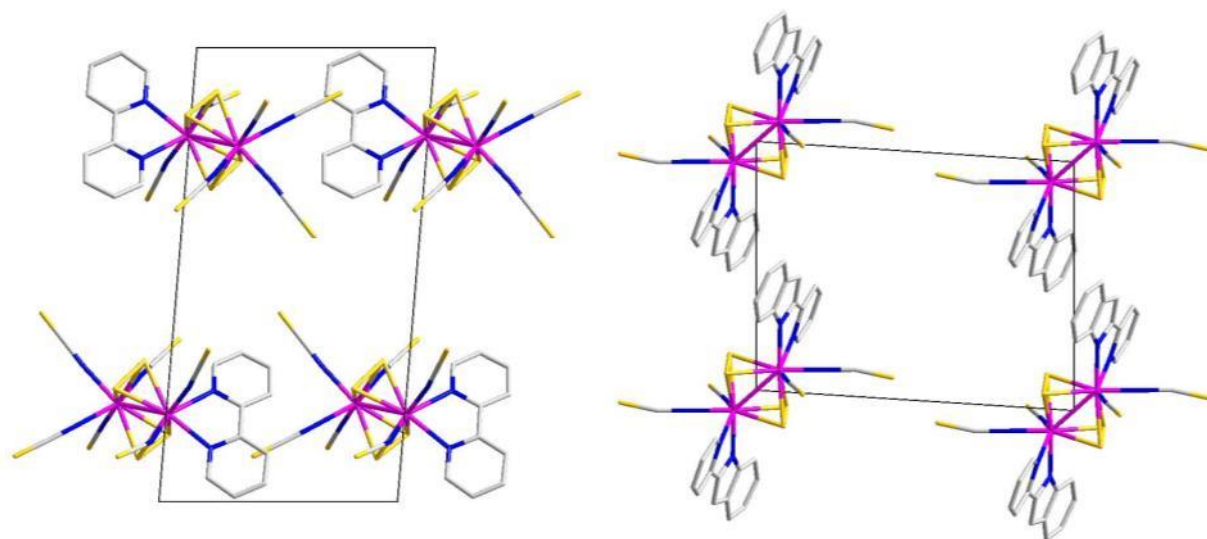
Неспособность bbz вступать в реакцию может быть объяснена его недостаточной растворимостью в органических растворителях, попытки получить более растворимые N-замещенные производные не увенчались успехом.

Анализ ИК-спектров соединений с гетероциклическими лигандами осложнен тем фактом, что характерные полосы поглощения тетраалкиламмонийных катионов перекрываются с полосами поглощения гетероциклических лигандов. Из общего анализа ИК-спектров однозначно можно выделить только характерные пики колебаний тиоцианатных лигандов:  $\nu_{C-N}$  при  $\sim 2100\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{C-S}$  при  $\sim 750\text{ см}^{-1}$ , и кластерного ядра:  $\nu_{S-S}$  при  $550\text{ см}^{-1}$ .

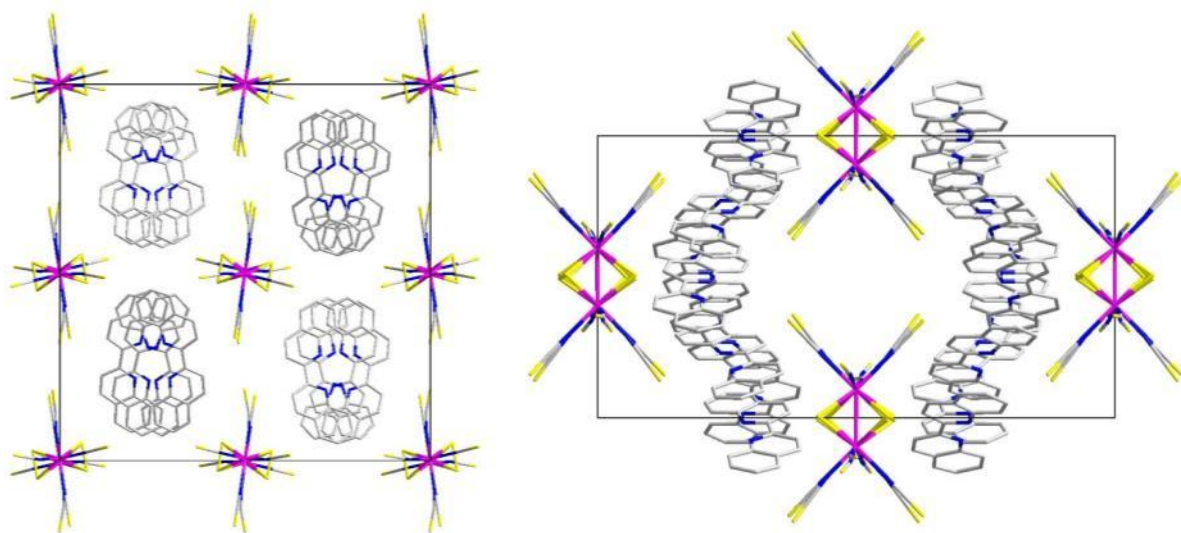
#### *Кристаллическая структура*

Кристаллическая структура  $(Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6bipy] \cdot 0.5bipy \cdot 0.7CH_3CN$  составлена из слоев дианионов  $[Nb_2S_4(NCS)_6bipy]^{2-}$ , между которыми находятся дополнительные молекулы bipy и ацетонитрила, и катионы (рис. 91). Расстояния в кластерном ядре остаются неизменными вне зависимости от внешних лигандов. Атомы ниобия в кластерном ядре неэквивалентны: атом, несущий гетероциклический лиганд, асимметрично координирует два роданидных лиганда в аксиальном и экваториальном положении с расстояниями 2.27 и 2.32 Å соответственно, координационная сфера второго атома ниобия не отличается от исходного комплекса.

Кристаллическая структура  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_4(\text{Hpbz})_2] \cdot 5\text{DMF} \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$  составлена из молекул кластера, упакованных в слои с межлигандными  $\pi$ -контактами 3.38–3.42 Å (рис. 91), объем между которыми заполнен молекулами растворителя. Гетероциклические лиганды координированы к кластерному ядру центросимметрично с центром инверсии в середине связи Nb–Nb. Расстояние Nb–N<sub>pyr</sub> = 2.33, Nb–N<sub>bz</sub> = 2.23, более короткое расстояние также соответствует аксиальному положению донорного атома.



**Рис. 91** Упаковка анионов  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6\text{bipy}]^{2-}$  (слева) и молекул  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_4(\text{Hpbz})_2]$  (справа) в соответствующих структурах. Вид вдоль осей *b* и *a*, соответственно



**Рис. 92** Взаимная упаковка анионов  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]^{4-}$  и катионов бихинолиния в структуре  $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{biquinH})_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8](\text{NCS})_2$ , вид вдоль осей *b* и *c*

Кристаллическая структура аддукта  $(\text{Hbiquin})_4(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8](\text{NCS})_2$  составлена из цепочек тетраанионов  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]^{4-}$ , стопки катионов  $\text{Hbiquin}^+$  вместе с кластерными анионами образуют каналы, которые заполняют катионы тетраэтиламмония и роданид-анионы.

#### *Электрохимические и оптические свойства.*

Все комплексы интенсивно окрашены ( $\epsilon \approx 10^3 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$ ), монозамещенные комплексы с bipy, dnbpy, phen и Hpbz ярко-красного цвета, в УФ-вид. спектре присутствуют широкие полосы в видимой области с характерными максимумами поглощения в области 360-375 нм, введение второго гетероциклического лиганда приводит к батохромному сдвигу в область 470-475 нм. Введение карбоксильной группы в кольцо приводит, для комплекса  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6\text{dcbpy}]$ , к изменению окраски с красной на зеленую из-за появлению широкой полосы поглощения с максимумом при 585 нм. Никаких сольватохромных сдвигов соединения не проявляют. Для соединений с bipy, dcbpy, dnbpy нашими австралийскими коллегами (А. Barlow, М. Samos, M.G. Humphrey из Австралийского Национального Университета, Канберра) были изучены свойства оптического ограничения мощности (*optical limiting properties*), т.е. способность вещества к обратимому ограничению пропускания света при возрастании мощности облучения. Наличие широких полос поглощения делает эти соединения перспективными широкополосными оптическими ограничителями.

В таблице 5 представлены результаты исследования:  $F_{15\%}$  – плотность фотонов, необходимая для снижения пропускания на 15% при длине волны  $\lambda_m$ , возбуждение производилось импульсами лазера по 5 нс.

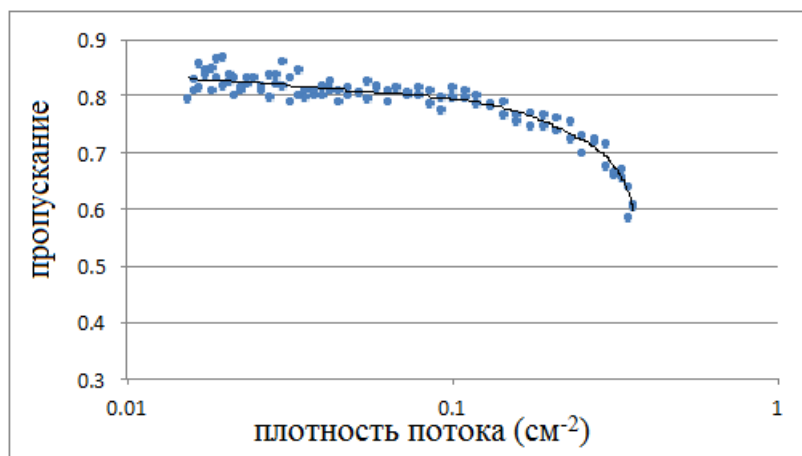
11 –  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6\text{bipy}]$ , 12 –  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6\text{dcbpy}]$ , 13 –  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6\text{dnbpy}]$ .

**Таблица 5 Оптические свойства комплексов**

|           | Максимумы поглощения<br>$\lambda$ , нм ( $\epsilon$ , $10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) |                              |                              |                              | $F_{15\%}$<br>(Дж·см <sup>-2</sup> ) | Сечение двухфотонного<br>поглощения ( $10^{-18} \text{ см}^2$ ) |                                             |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
|           | $\lambda_1$ ( $\epsilon_1$ )                                                                                         | $\lambda_2$ ( $\epsilon_2$ ) | $\lambda_3$ ( $\epsilon_3$ ) | $\lambda_m$ ( $\epsilon_m$ ) |                                      | Основное<br>сост, $\sigma_0$                                    | Возбужденное<br>сост, $\sigma_{\text{eff}}$ |
| <b>11</b> | 309<br>(3.4)                                                                                                         | 372<br>(0.8)                 | 465<br>(0.5)                 | 600<br>(1.75)                | 0.25                                 | 0.6                                                             | 6.3                                         |
| <b>12</b> | 312                                                                                                                  | 336                          | 558                          | 600                          | 0.24                                 | 0.7                                                             | 2.4                                         |

|           |              |              |              |               |      |     |      |
|-----------|--------------|--------------|--------------|---------------|------|-----|------|
|           | (2.4)        | (1.2)        | (0.6)        | (1.92)        |      |     |      |
| <b>13</b> | 306<br>(4.1) | 369<br>(0.7) | 465<br>(0.4) | 600<br>(1.14) | 0.33 | 0.4 | 15.3 |

Исходя из того, что для каждого соединения  $\sigma_{\text{eff}} > \sigma_0$  следует, что все эти комплексы способны к обратимому насыщению поглощения и действительно проявляют нелинейную активность при пропускании света. Заметный рост  $\sigma_{\text{eff}}$  от dcbpy к dnbpy соотносится с ростом электронной плотности  $\pi$ -систем лигандов  $\text{dcbpy} < \text{bipy} < \text{dnbpy}$ .



**Рис. 93** Оптическое ограничение мощностью комплексом  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6\text{dcbpy}]$

Анализ ИК-спектров соединений с гетероциклическими лигандами осложнен тем фактом, что характерные полосы поглощения тетраалкиламмонийных катионов лежат в тех же областях, что и характерные полосы поглощения гетероциклических лигандов. Из общего анализа ИК-спектров однозначно можно выделить только характерные пики колебаний тиоцианатных лигандов:  $\nu_{\text{C-N}}$  при  $\sim 2100 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-S}}$  при  $\sim 750 \text{ см}^{-1}$ , и кластерного ядра:  $\nu_{\text{S-S}}$  при  $550 \text{ см}^{-1}$ .

При регистрации ЦВА комплекса  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6\text{bipy}]$  в интервале потенциалов  $1.4 \leftrightarrow -2.2 \text{ В}$  обнаруживаются три катодных ( $E_p = -0.58, -1.13$  и  $-1.74 \text{ В}$ , соответственно) один анодный ( $E_p = 1.18 \text{ В}$ ) с предшествующим коленом ( $E_p = 0.96 \text{ В}$ ) максимумов тока. Если начальный потенциал регистрации ЦВА не более  $0.5 \text{ В}$ , то сигнал при  $E_p = -0.58 \text{ В}$  исчезает. Это значит, что это ток восстановления окисленного при потенциалах выше  $0.5 \text{ В}$  продукта. На величину и положение сигналов на оси потенциалов в значительной форме влияет адсорбция продуктов электродных реакций на рабочей поверхности электрода. Чтобы получить

воспроизводимые результаты, необходимо механически очищать поверхность после каждой регистрации ЦВА кривой.

#### *Фотокаталитические свойства*

Комплексы с гетероциклическими лигандами имеют хорошие показатели поглощения в видимой и ближней УФ областях как за счет поглощения кластерным ядром, так и за счет координированных лигандов. Кроме того, эти комплексы имитируют структуру известных фотосенсибилизаторов на основе благородных металлов: лиганды разных типов ( $\pi$ -акцепторные гетероциклические лиганды + донорные лиганды неорганической или органической природы) координированы к крупному металлоцентру, содержащему большое количество электронов. Мы предположили, что комплексы могут проявлять фотокаталитическую активность в восстановлении протонов, что является одним из ключевых процессов в реакции светоиндуцированного получения водорода из воды (*hydrogen evolution reaction* (HER)). Проверка каталитических свойств комплексов с гетероциклическими лигандами была проведена нашими коллегами (Е.А. Козлова, ИК СО РАН) в системе с расходуемым донором электронов (водный р-р 0.1 М  $\text{Na}_2\text{S}$  + 0.02 М  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), комплекс был сорбирован на наночастицы  $\text{TiO}_2$  марки P25 выдерживанием в течение четырех часов в ацетоновом растворе комплекса, затем раствор был упарен. Полученный порошок был диспергирован в реакционном водном растворе, облучение проводилось ртутной лампой со светофильтром, пропускающим  $\lambda > 410$  нм. Среди всех протестированных соединений только  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6\text{bipy}]$  проявил удовлетворительную активность на уровне 12 мкмоль  $\text{H}_2$  /  $\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$  или  $\sim 15$  молекул  $\text{H}_2$  на формульную единицу в час. Результаты являются скромными по сравнению с эффективными системами, которые базируются на дисульфиде молибдена, но демонстрируют принципиальную возможность использования сульфидов ниобия в качестве катализаторов для HER.

#### *ЯМР кластерных комплексов на ядре $^{93}\text{Nb}$*

Несмотря на то, что каждый металл подгруппы ванадия имеет большое содержание изотопа с ненулевым спином ( $^{51}\text{V}$ :  $I=7/2$   $\omega=99.75\%$ ;  $^{93}\text{Nb}$ :  $I=9/2$  моноизотопен,  $^{181}\text{Ta}$ :  $I=7/2$  моноизотопен) распространенным является только ЯМР на ядре  $^{51}\text{V}$ .

Единственный пример ЯМР кластерного комплекса на ядре  $^{93}\text{Nb}$  – исследование катиона предположительной формулы  $[\text{Nb}_3\text{O}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ , строение которого не было напрямую подтверждено с помощью РСА [162]. Бóльшая часть исследований ЯМР на этих ядрах связана с ЯМР твердого тела в кислородном окружении (оксидные гетерофазные катализаторы, перовскитоподобные структуры), где высокая симметрия координационного окружения компенсирует квадрупольное уширение сигнала. Мы исследовали некоторые из полученных нами комплексов ниобия (растворитель –  $\text{CH}_3\text{CN}$ , стандарт –  $\text{NbCl}_5$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), результаты представлены в таблице 6.

**Таблица 6 Данные ЯМР на ядре  $^{93}\text{Nb}$**

| Формула                                                                   | Хим. сдвиг, м.д. | Полуширина сигнала, кГц |
|---------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------|
| $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]$            | -550             | 7.4                     |
| $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{acac})_4]$                                  | -210             | 5.3                     |
| $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{etdtc})_4]$                                 | -240             | 18.5                    |
| $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{COEt})_4]$                        | -260             | 15.0                    |
| $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CO}^i\text{Pr})_4]$               | -260             | 12.4                    |
| $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{COBu})_4]$                        | -250             | 18.5                    |
| $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CO}^i\text{Am})_4]$               | -250             | 20.0                    |
| $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ | -520             | 5.0                     |
| $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6\text{bipy}]$ | -610             | 5.5                     |
|                                                                           | -220             | 14.3                    |

Очень большая ширина сигнала не позволяет различить расположенные близко пики изомеров или отдельные сигналы в мультиплетах, однако, на примере комплекса с *bipy* видно, что сигналы от неэквивалентных атомов находятся на очень большом расстоянии (диапазон значений химсдвига  $-2000\dots+2000$  м.д), что позволяет использовать этот метод для качественного анализа кластерных соединений. Ограничивающим фактором является необходимость долгого накопления сигнала или создания растворов очень высокой концентрации, что, по причине большой молекулярной массы соединений и невысокой растворимости некоторых из них, ограничивает использование метода.

### 3.1.3 Гетеролептические комплексы с N и S-донорными лигандами

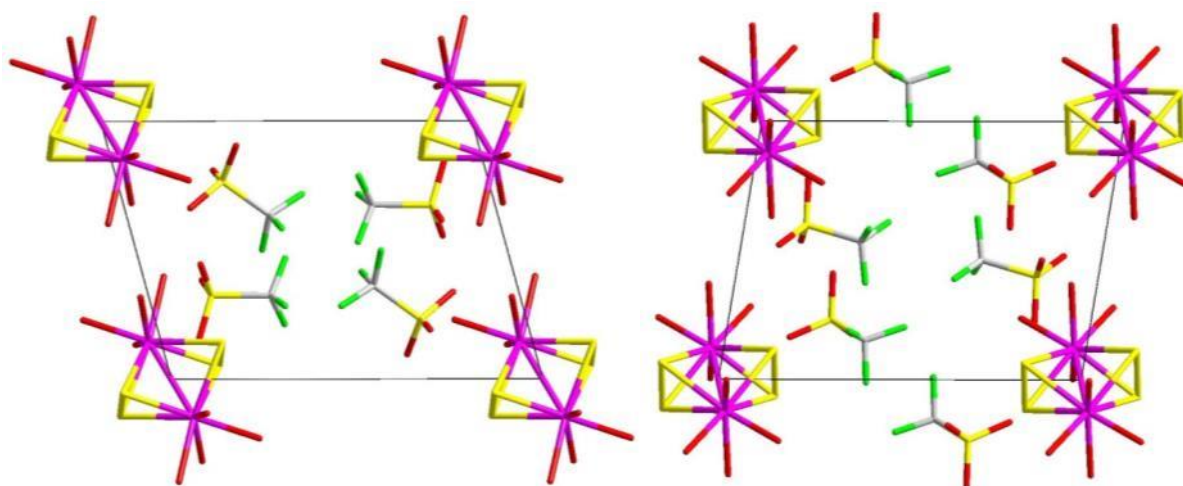
#### *Синтез*

Общим принципом получения гетеролептических комплексов является последовательное введение лигандов в координационную сферу металла, поскольку для комплексов с S-донорными лигандами разработаны методики синтеза только для тетразамещенных производных, логично введение S-донорного лиганда оставить последней стадией и вводить сначала N-донорные лиганды. Используя  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{bipy})]^{2-}$ ,  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{phen})]^{2-}$ ,  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_4(\text{phen})_2]$  и серосодержащие лиганды, были получены три комплекса:  $(\text{Et}_4\text{N})_x(\text{Bu}_4\text{N})_{2-x}[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_4(\text{dmit})(\text{bipy})]$ ,  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{etdtc})_3(\text{phen})]\text{NCS}$ ,  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{etdtc})_2(\text{phen})_2](\text{NCS})_2$ , которые, несмотря на ионное строение, показали очень низкую растворимость во всех стандартных органических растворителях, из-за чего вырастить кристаллы перекристаллизацией оказалось невозможно. Низкие выходы (не выше 10%) не позволяют получить вещество в достаточном объеме для проведения полного цикла аналитических процедур. Все три соединения охарактеризованы только по пикам ESI-MS, картины изотопного распределения совпадают с теоретически предсказанными. Дитиокарбаматный лиганд замещает все оставшиеся роданидные лиганды, как и в случае с незамещенным исходным комплексом. В случае с dmit удается выделить только продукт замещения 1:1, в спектре ESI-MS более замещенные формы отсутствуют, причиной этого может быть излишняя стерическая и зарядовая перегруженность комплекса  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_4(\text{dmit})(\text{bipy})]^{2-}$  для атаки частицей  $\text{dmit}^{2-}$  вместе с устойчивостью комплекса  $\text{Zn}(\text{dmit})_2^{2-}$  к обмену лигандов.

### 3.1.4 Аквакомплекс $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Принципиальная необходимость в синтезе новых исходных комплексов с ядром  $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$  очевидна – N-донорные роданидные лиганды принадлежат к «жестким» по Пирсону лигандам, а  $\text{Nb}^{4+}$  – типичный «жесткий» металлоцентр, поэтому получение комплексов с «мягкими» лигандами из  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]^{4-}$  не всегда легко осуществимо. Частичным решением проблемы является использования  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  в качестве исходного комплекса. Известный метод синтеза включает несколько стадий: поскольку непосредственная аквация  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Cl}_4$  или  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$  невозможна, приходится сначала получать роданидные комплексы  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]^{4-}$ , а дальше в

жестких условиях проводить акватацию за счет кислотного гидролиза координированного роданида; после катионнообменной хроматографии из 4М Hpts может быть получена тозилатная соль аквакомплекса  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{pts})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . В разработанной нами альтернативной методике аквакомплекс  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  был получен взаимодействием во влажном ацетонитриле трифторметансульфоновой кислоты с  $\text{Tl}_5[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_8]\text{Br}$ , который легко получается спеканием растертых вместе порошков  $\text{TlBr}$  и  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$  при температуре близкой к плавлению  $\text{TlBr}$  [163]. При добавлении кислоты в суспензию ожидалось образование  $[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4(\text{CH}_3\text{CN})_8]^{4+}$ , однако молекулы ацетонитрила оказались очень лабильными в координационной сфере, и индивидуальный продукт удалось выделить только в условиях достаточного количества влаги, когда происходит полное замещение ацетонитрила на молекулы воды в координационной сфере. [164]. К сожалению, при попытке избавиться от координированной воды нагреванием происходит полное разрушение кластера с выделением серы и окислением ниобия до бесцветных соединений  $\text{Nb}^{\text{V}}$ .



**Рис. 94** Взаимная упаковка катионов  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  и трифлат-анионов, вид вдоль осей b и c

Кристаллическая структура образована слоями трифлат-анионов, связанных водородными связями с катионами  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  и молекулами кристаллизационной воды, расположенными в межслоевом пространстве. Геометрия кластерного ядра не отличается от остальных комплексов, расстояние Nb–O 2.18 Å, сумма валентных углов при атомах кислорода близка к 360°, что нередко наблюдается в аква-комплексах переходных и постпереходных металлов [165].

Взаимодействие трифлата аквакомплекса с избытком *biru* или *phen* приводит к

образованию зеленых растворов, которые претерпевают быстрое разложение с выделением серы и сероводорода, сопровождающееся обесцвечиванием раствора.

### **3.2 Получение новой полиморфной модификации $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$ и реакции неорганических кластерных полимеров с ионными жидкостями**

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, имеющихся источников кластерных ядер для синтеза новых комплексов замещением недостаточно. Поэтому в рамках этой работы нами было предпринято отдельное исследование по поиску новых прекурсоров, исходя из «готовых» кластерных ядер, которые встречаются во многих галогенидах и халькогалогенидах переходных металлов в низших степенях окисления. Прежде всего, наше внимание было сосредоточено на металлах V группы, а особенно на кластерных полимерах  $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$ , также несколько кластеров молибдена и вольфрама были исследованы в качестве модельных объектов.

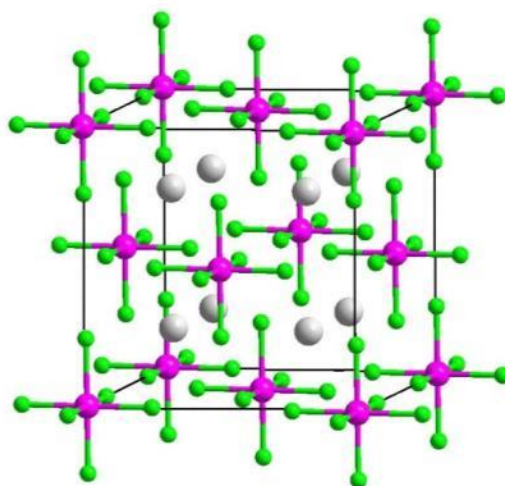
#### **3.2.1 Высокотемпературные реакции**

Как уже отмечалось выше, необходимой стадией в получении практически любых производных  $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$  является использование роданидного комплекса  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]^{4-}$ , поскольку непосредственно синтезируемые из простых веществ координационные полимеры  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Cl}_4$  или  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$  не вступают в реакции замещения галогена в обычных условиях. Реакции протекают либо в расплаве лиганда (с роданидами натрия или калия), либо в условиях механохимической активации (с низким выходом). В то же время можно было бы ожидать, что если бы из простых веществ удалось сразу получить комплексы с островной структурой, содержащие дискретные ионы  $[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{X}_8]^{4-}$ , то отпала бы необходимость в многостадийных трансформациях, необходимых для синтеза  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]^{4-}$ ,  $[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{X}_8]^{4-}$  или  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  из координационных полимеров  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Cl}_4$  или  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$ . Очевидный путь заключается в получении солей щелочных металлов или  $\text{TI}^+$  состава  $\text{A}_4[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{X}_8]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), но поскольку соответствующие галогениды щелочных металлов имеют очень высокие температуры плавления, при которых полимеры  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{X}_4$  термодинамически неустойчивы [29], реакция между  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{X}_4$  и расплавом  $\text{AX}$  напрямую невозможна. Нами были изучены реакции в смеси  $\text{Nb} + \text{X}_2 + 2\text{S} + 2\text{AX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ;  $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ) или  $\text{Nb} + \text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{ACl}$  в течение двух суток при  $450^\circ\text{C}$ .

Исследования всех полученных смесей при помощи РФА показали, что добавление солей щелочных металлов не препятствует образованию полимеров  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{X}_4$ , а сами соли остаются в отдельной фазе, не вступая в реакцию. Неожиданным оказалось, что при использовании в качестве AX  $\text{TlCl}$  или  $\text{TlBr}$  единственными идентифицированными в системе продуктами оказались неизвестные ранее  $\text{Tl}_2[\text{NbCl}_6]$  и  $\text{Tl}_2[\text{NbBr}_6]$ , несмотря на то, что  $\text{Tl}_5[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_8]\text{Br}$  образуется, как отмечалось выше, при спекании  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$  с  $\text{TlBr}$ . Оба галогенниобата изоструктурны высокотемпературной кубической модификации  $\text{Rb}_2[\text{NbCl}_6]$  и принадлежат к структурному типу  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ .

**Таблица 7 Структурные данные полученных гексагалогенниобатов (IV) таллия**

| Формула                             | $\text{Tl}_2[\text{NbCl}_6]$ | $\text{Tl}_2[\text{NbBr}_6]$ |
|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Пр. группа                          | $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$   | $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$   |
| $a / \text{\AA}$                    | 9.9533(10)                   | 10.3214(7)                   |
| Объем ячейки / $\text{\AA}^3$       | 986.06(17)                   | 1099.55(13)                  |
| Z                                   | 4                            | 4                            |
| $D_x / \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ | 4.812                        | 5.927                        |
| Депозитарный номер                  | CSD-427751                   | CSD-427752                   |



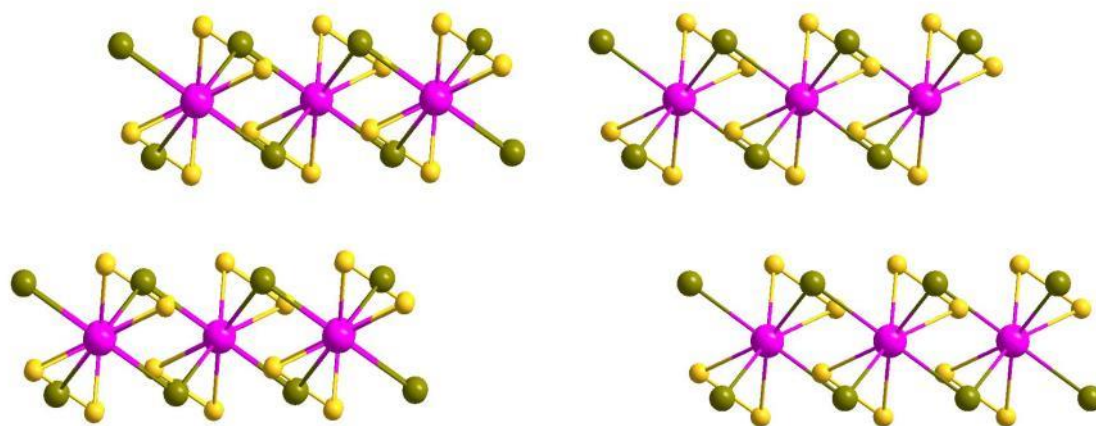
**Рис. 95** Взаимная упаковка катионов и анионов в структурах  $\text{Tl}_2[\text{NbX}_6]$

С галогенидами металлов 12 и 13 группы, которые обладают умеренной (12 группа) или сильной Льюисовской кислотностью (13 группа), можно ожидать образования

молекулярных комплексов типа  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{MCl}_4)_n]$  с координированными лигандами  $[\text{MCl}_4]^{z-}$ . В качестве металлов, образующих тетрагалогенидные комплексы, были использованы металлы со стабильными степенями окисления, чтобы исключить нежелательные процессы окисления/восстановления кластера: Al, Ga, Zn, Cd. В связи с высокой гигроскопичностью их галогенидов в реакцию вводились сами металлы, которые значительно активнее ниобия и вступают в реакцию с галогеном уже при комнатной температуре. Суммарное уравнение процесса можно записать как  $\text{Nb} + 2\text{S} + 4\text{X}_2 + 2\text{M}$ , ( $\text{X} - \text{Br}, \text{I}$ ;  $\text{M} - \text{Al}, \text{Ga}$ ) или  $\text{Nb} + 2\text{S} + 2\text{X}_2 + \text{M}$ , ( $\text{M} - \text{Zn}, \text{Cd}$ ), также была исследована система  $\text{Nb} + \text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{AlCl}_3$ , реакция проводилась двое суток при  $450^\circ\text{C}$ . Как и в случае с солями щелочных металлов, добавление галогенида не влияет на образование полимера  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{X}_4$ , но интересный эффект показала реакция в присутствии  $\text{CdBr}_2$  – слои образующегося полимера  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$  меняют взаимную упаковку (рис. 96), что приводит к образованию другой полиморфной модификации, сам же  $\text{CdBr}_2$  в структуру не входит. Известно, что при температуре  $261.5^\circ\text{C}$   $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$  претерпевает фазовый переход из высокотемпературной моноклинной модификации в низкотемпературную триклинную, однако кинетически этот процесс затруднен, и при комнатной температуре полимер долгое время существует в высокотемпературной моноклинной форме. Наличие кадмия в реакционной смеси способствует образованию триклинной модификации при высокой температуре [31, 166].

**Таблица 8 Сравнение триклинной и моноклинной модификаций  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$**

|                                 |                                 |                                  |
|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Брутто-формула                  | $\text{Br}_2\text{NbS}_2$       | $\text{Br}_2\text{NbS}_2$        |
| Сингония                        | триклинная                      | моноклинная                      |
| Пр. группа, Z                   | $P\bar{1}$ , 2                  | $C2/m$ , 4                       |
| Температура (K)                 | 203                             | 90                               |
| $a, b, c, \text{\AA}$           | 6.5429(3), 6.5505(4), 7.2448(4) | 6.5615(3), 11.3015(5), 6.8655(5) |
| $\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$ | 89.863(3), 67.397(2), 60.443(2) | 90, 110.073(2), 90               |
| $V, \text{\AA}^3$               | 242.48(2)                       | 478.18(5)                        |
| $d_x, \text{г/см}^3$            | 4.340                           | 4.401                            |
| Депозит. номер                  | 424413                          | 424414                           |



**Рис. 96** Различная упаковка слоев в триклинной (слева) и моноклинной (справа) модификациях  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$ , вид вдоль связей Nb–Nb

С целью проверки возможности разрыва слоев полимера была проведена попытка внедрения ферроцена в межслоевое пространство по аналогии с внедрением между слоями дисульфидов Mo, W, Nb, Ta [167]. Порошки  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Cl}_4$  и  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$  помещались в ампулу вместе с раствором ферроцена в толуоле либо с порошком ферроцена, ампулы вакуумировались и отпаивались. Ампулы выдерживались один месяц при температуре  $100^\circ\text{C}$ , затем ампулы были вскрыты, порошки полимера промыты гексаном для удаления ферроцена с поверхности. Порошки проанализировали методом РФА, дифрактограммы совпадают с дифрактограммами исходных соединений, пиков, отвечающих увеличению межслоевого расстояния, что свидетельствовало бы о проникновении ферроцена между слоями, не найдено.

Проведенные эксперименты, таким образом, свидетельствуют о чрезвычайно высокой устойчивости двумерных слоистых структур тиохлорида и тиобромида ниобия. Межслоевые взаимодействия также оказались достаточно сильными и препятствуют вхождению гостевых молекул, что могло бы служить первой стадией к активации таких соединений в реакциях замещения лигандов. Поскольку галогениды щелочных металлов имеют слишком высокие температуры плавления, для разрушения галогенидных мостиков, образующих слоистую структуру  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Cl}_4$  и  $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$  мы попытались использовать ионные жидкости.

### 3.2.2 Взаимодействие с ионными жидкостями

Ионные жидкости обладают рядом уникальных свойств, которые очень удобны для

работы с кластерными полимерами: они состоят только из ионов уже при низких температурах, что создает высокую концентрацию электрофилов/нуклеофилов в реакционной смеси, устойчивы в достаточно широком диапазоне температур, электрохимически инертны в диапазоне потенциалов устойчивости кластерных ядер, остаются жидкими при различных концентрациях кислота/основание. Из широкого спектра всех известных ионных жидкостей мы остановились на наиболее распространенном и хорошо изученном катионе 1-этил, 3-метилимидазолия ( $\text{EMIm}^+$ ) и  $\text{AlBr}_4^-$  в качестве аниона. Такое сочетание электрохимически стабильно и обладает единственным недостатком – очень высокой гигроскопичностью, связанной с гидролизом аниона, однако кластерные ядра из жестких по Пирсону металлов еще более оксофильны, поэтому разложение должно проводиться в сухих и бескислородных условиях вне зависимости от природы ионной жидкости, а высокая концентрация  $\text{AlBr}_4^-$  в растворе дополнительно защищает целевое соединение от следов влаги. В ионных жидкостях можно смещать соотношение кислота/основание в широких пределах добавлением  $\text{EMImBr}$  или  $\text{AlBr}_3$ , основанием в системе является свободный анион  $\text{Br}^-$ , концентрация которого увеличивается добавлением  $\text{EMImBr}$ , кислотой –  $\text{AlBr}_3$ .

Поскольку двумерные слоистые тиогалогениды ниобия обладают высокой инертностью, принципиальная применимость ионных жидкостей для «вскрытия» кластерных координационных полимеров была сначала опробована нами на одномерных цепочечных кластерах -  $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4$  и его аналогах в трех вариантах с ионной жидкостью разной кислотности:  $\text{EMImBr}:\text{AlBr}_3 = 2:1$  (основная),  $1:1$  (нейтральная),  $1:2$  (кислая) при  $90^\circ\text{C}$ , о протекании реакции судили по окрашиванию жидкости в темно-коричневый цвет. Полученную густую смесь встряхивали с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  для экстракции, затем отфильтровывали через бумажный фильтр от непрореагировавшего полимера, после чего на раствор наслаивался равный объем эфира, смесь помещалась в холодильник, где ионная жидкость выпадала в виде окрашенного маслообразного слоя, из которого росли кристаллы. Наилучший результат был получен при использовании основной жидкости, что представляется логичным – именно ионы  $\text{Br}^-$  атакуют мостиковые группы  $\text{Mo}-\text{Br}-\text{Mo}$  с образованием мономерных кластеров  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_7]^{3-}$ . Далее  $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$ ,  $\text{W}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$ ,  $\text{Mo}_3\text{Te}_7\text{I}_4$ ,  $\text{W}_3\text{Te}_7\text{Br}_4$ ,  $\text{Mo}_3\text{STe}_6\text{Br}_4$ ,  $\text{Mo}_3\text{SeTe}_6\text{Br}_4$ , имеющие аналогичное строение, вводились в реакцию уже

только с основной ионной жидкостью. Селенидные полимеры оказались более стабильны и деполимеризовались без разрушения, теллуридные же и смешаннохалькогенидные разлагаются с выделением мооядерных продуктов ( $\text{EMIm}_2\text{TeBr}_6$ ) даже при проведении реакции без нагревания [168].

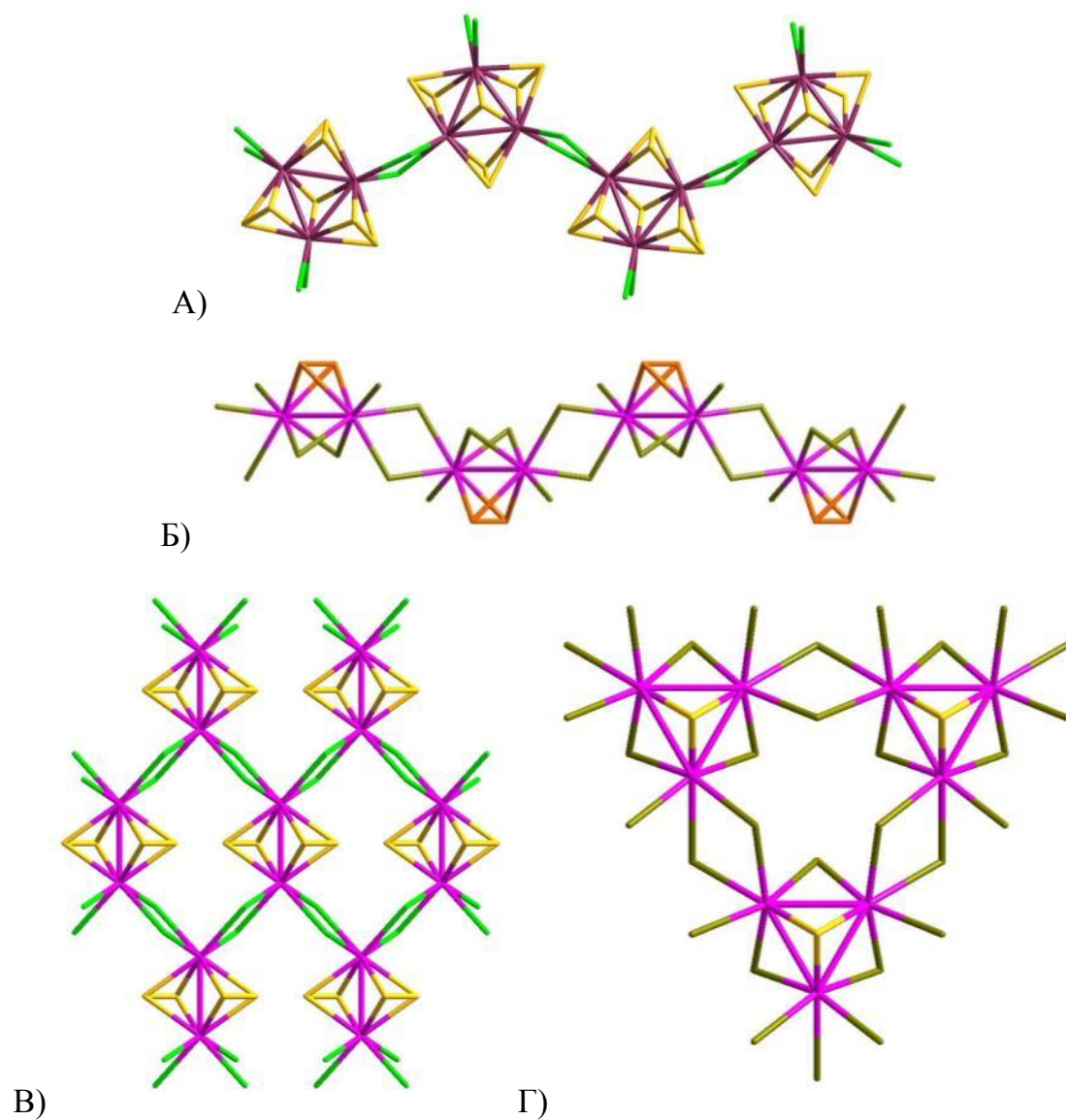
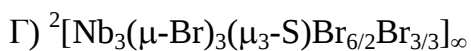
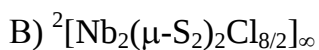
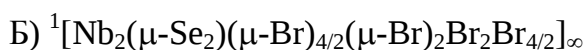
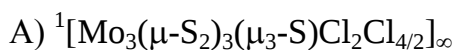
На следующем этапе мы перешли от халькогалогенидов металлов VI группы к соединениям металлов V группы – ниобий образует кроме димерных кластерных группировок в слоистых полимерах  $\text{Nb}_2\text{Q}_4\text{X}_4$  (Q – S, Se, Te; X – Cl, Br, I),  $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{Br}_4$  и  $\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{I}_4$  (цепочечные) еще и треугольные кластеры в слоистых полимерах  $\text{Nb}_3\text{X}_8$  и  $\text{Nb}_3\text{QX}_7$ , тантал также образует изоструктурные слоистые полимеры составленные из треугольных кластеров. Результаты всех экспериментов представлены в таблице 9:

**Таблица 9 Реакционная способность неорганических кластерных полимеров**

| Полимер                               | Устойчив на воздухе | T, °C | Продукты                                           |
|---------------------------------------|---------------------|-------|----------------------------------------------------|
| $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4$    | Да                  | 90    | $\text{EMIm}_3[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_7]$  |
| $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$   | Да                  | 90    | $\text{EMIm}_3[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_7]$ |
| $\text{Mo}_3\text{Te}_7\text{I}_4$    | -/-                 | 20    | $\text{EMIm}_2\text{TeBr}_6$                       |
| $\text{W}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$    | -/-                 | 90    | $\text{EMIm}_3[\text{W}_3\text{Se}_7\text{Br}_7]$  |
| $\text{W}_3\text{Te}_7\text{Br}_4$    | -/-                 | 20    | $\text{EMIm}_2\text{TeBr}_6$                       |
| $\text{Mo}_3\text{STe}_6\text{Br}_4$  | -/-                 | 20    | $\text{EMIm}_2\text{TeBr}_6$                       |
| $\text{Mo}_3\text{SeTe}_6\text{Br}_4$ | -/-                 | 20    | $\text{EMIm}_2\text{TeBr}_6$                       |
| $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Cl}_4$    | -/-                 | 90    | Нет реакции                                        |
| $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$    | -/-                 | 150   | $\text{AlNbBr}_8$                                  |
| $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{I}_4$     | -/-                 | 90    | Нет реакции                                        |
| $\text{Nb}_2\text{Se}_4\text{Br}_4$   | -/-                 | -/-   | Нет реакции                                        |
| $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{Br}_6$   | Нет                 | -/-   | $(\text{PPN})\text{NbBr}_6$                        |
| $\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{I}_6$    | Нет                 | -/-   | $(\text{PPN})\text{NbBr}_6$                        |
| $\text{Nb}_3\text{Br}_8$              | -/-                 | -/-   | Бесцветный осадок                                  |
| $\text{Nb}_3\text{I}_8$               | -/-                 | -/-   | Бесцветный осадок                                  |
| $\text{Nb}_3\text{SBr}_7$             | -/-                 | -/-   | Бесцветный осадок                                  |
| $\text{Nb}_3\text{SI}_7$              | -/-                 | -/-   | Бесцветный осадок                                  |
| $\text{Nb}_3\text{TeCl}_7$            | -/-                 | -/-   | Бесцветный осадок                                  |
| $\text{Nb}_3\text{TeI}_7$             | -/-                 | -/-   | Бесцветный осадок                                  |

|                                  |      |      |                   |
|----------------------------------|------|------|-------------------|
| Ta <sub>3</sub> SeI <sub>7</sub> | -//- | -//- | Бесцветный осадок |
| Ta <sub>3</sub> TeI <sub>7</sub> | -//- | -//- | Бесцветный осадок |

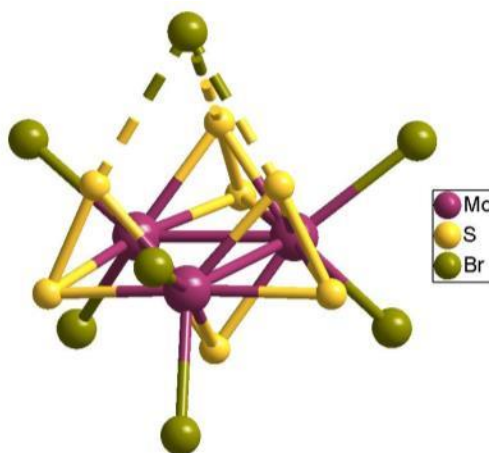
Все кластерные полимеры, приведенные в таблице, принадлежат к четырем структурным типам: а) халькогалогениды Мо и W; б) халькогалогениды состава Nb<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>X<sub>6</sub>; в) халькогалогениды состава Nb<sub>2</sub>Q<sub>4</sub>X<sub>4</sub>; г) треугольные галогениды и халькогалогениды Nb и Ta. Примеры каждого типа изображены на рисунке:



**Рис. 97** Строение кластерных полимеров Мо, W, Nb, Та

Разложение ниобиевых и танталовых комплексов может быть связано с вынесением на воздух реакционной смеси, содержащей неустойчивые продукты деполимеризации, при выделении, либо с принципиальной неустойчивостью этих кластерных ядер в отсутствии поддерживающих полидентатных лигандов.

Комплекс  $\text{EMIm}_3[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_7]$  при промывании метанолом (для очистки от маслообразной ионной жидкости) теряет один эквивалент  $\text{EMImBr}$  и превращается в  $\text{EMIm}_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$ , на рисунке приведено строение кластерного аниона  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_7]^{3-}$ , видно, что седьмой бромид-ион не связан ковалентно с кластерным ядром, а связан с дисульфидными лигандами короткими невалентными взаимодействиями (3.11 Å).



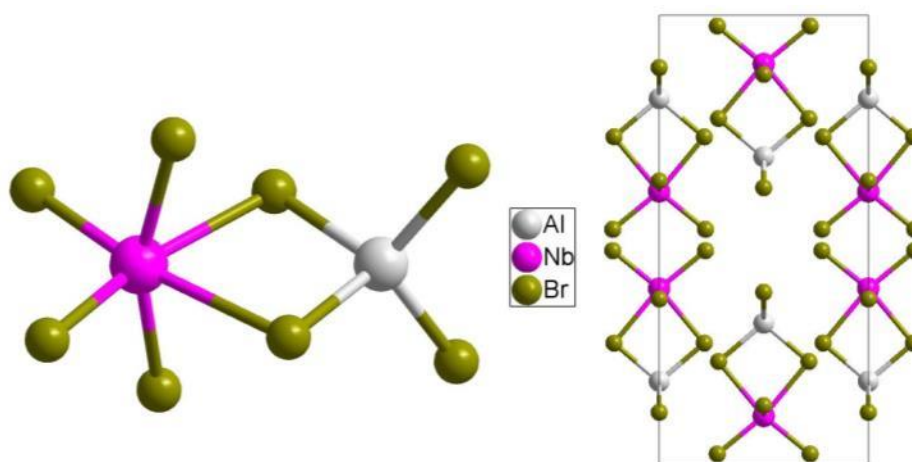
**Рис. 98** Строение аниона  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_7]^{3-}$  и изоструктурных ему  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_7]^{3-}$  и  $[\text{W}_3\text{Se}_7\text{Br}_7]^{3-}$

Из литературных источников известно [169], что седьмой  $\text{Br}^-$  легко отщепляется от кластерного ядра, а при замене дисульфидных лигандов на диселенидные расстояние  $\text{Q} \dots \text{Br}$  меняется незначительно ( $d(\text{Se} \dots \text{Br}) = 3.12 \text{ Å}$ ), в то время как Ван-дер-Ваальсов радиус донорного атома Q возрастает значительно, что приводит к значительному росту энергии связи. Поэтому селенидные кластерные комплексы сохраняют стехиометрию и после отделения от масла.

Как видно из таблицы 9, нам не удалось использовать ионные жидкости для получения комплексов типа  $[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{X}_8]^{4-}$  и  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{AlX}_4)_4]$ . Слоистые тиогалогениды ниобия оказались при  $90^\circ\text{C}$  слишком инертными, а при более высокой температуре ( $150^\circ\text{C}$ ) тиобромид ниобия претерпевает разрушение кластерного ядра, при этом образуется неизвестный ранее комплекс  $[\text{NbAlBr}_8] = [\text{Br}_4\text{Nb}(\mu\text{-Br})_2\text{AlBr}_2]$ . Его строение было определено методом PCA монокристалла. Мы также показали, что

этот же комплекс количественно образуется из Nb, Br<sub>2</sub> и AlBr<sub>3</sub> при 270°C в виде крупных красных кристаллов.

AlNbBr<sub>8</sub> имеет молекулярное строение, тетраэдр AlBr<sub>4</sub> связан общим ребром с октаэдром NbBr<sub>6</sub>, расстояние Nb–Al 3.7 Å, связи металл-мостиковый бромид значительно удлинены по сравнению с терминальными (2.81 против 2.38 Å для Nb–Br и 2.35 против 2.25 Å для Al–Br), из-за разной длины ребер тетраэдра и октаэдра происходит искажение обоих полиэдров, однако искажение октаэдра заметно сильнее искажения тетраэдра (валентные углы октаэдра лежат в диапазоне 79°-101° вместо 90°). Кристаллическая структура образована плотнейшей слоистой упаковкой молекул АВВВ, построенных «голова к голове».



**Рис. 99** Строение молекулы AlNbBr<sub>8</sub> и упаковка молекул в ячейке (вид вдоль оси *c*)

Одномерные цепочечные полимеры Nb<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> и Nb<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>I<sub>6</sub> в системе EMIImBr:AlBr<sub>3</sub> = 2:1 разлагаются с образованием [NbBr<sub>6</sub>]<sup>–</sup>, что было подтверждено выделением и РСА монокристаллов (PPN)[NbBr<sub>6</sub>].

#### *Термическая устойчивость*

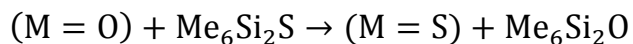
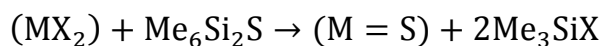
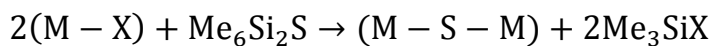
Нами также было проверено поведение трехъядерных комплексов молибдена и вольфрама в интервале температур 20-200°C с целью выявления среди них кластерных ионных жидкостей, однако только EMIIm<sub>3</sub>[W<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>Br<sub>7</sub>] плавится при 195°C, другие комплексы имеют температуры плавления и/или разложения выше.

### 3.3 Комплексы ванадия

По сравнению с хорошо разработанной химией халькогенидных кластеров молибдена химия халькогенидных кластеров его диагонального аналога – ванадия – изучена в гораздо меньшей степени [170, 171]. Сравнительно хорошо изучены и относительно легкодоступны кластерные комплексы с ядром  $\{V_2(\mu-S_2)_2\}^{4+}$ , причем во всех известных случаях кластерное ядро  $\{V_2(\mu-S_2)_2\}^{4+}$  координировано исключительно бидентатными серусодержащими лигандами – дитиокарбаматами, дитиокарбоксилатами, ксантогенатами и тиоксантогенатами. В данной работе была изучена возможность получения других комплексов с ядром  $\{V_2(\mu-S_2)_2\}^{4+}$ .

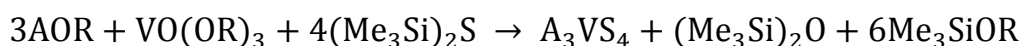
#### 3.3.1 Реакции с $Me_6Si_2S$

Планируя синтезы, мы отталкивались от известного факта, что реакция дитиокарбаматов  $VO(S_2CNEt_2)_3$  и ксантогенатов  $VO(S_2COR)_3$  с сероводородом приводит к получению  $[V_2S_4(S_2CNEt_2)_4]$  и  $[V_2S_4(S_2COEt)_4]$  с хорошими выходами за счет внутримолекулярного окислительно-восстановительного процесса. Предполагалось, что другие комплексы такого же типа могут быть легко генерированы *in situ* из коммерчески доступного изопропоксида  $VO(O^iPr)_3$  и подходящих реагентов, обладающих кислотными свойствами, например, такими как  $\beta$ -дикетоны или дитиофосфорные кислоты  $(RO)_2P(S)SH$ , давая, соответственно,  $VO(dike)_3$  и  $VO((RO)_2PS_2)_3$ . В качестве сульфидирующего агента вместо сероводорода использовали гексаметилдисилтиан или hmds ( $Me_3Si-S-SiMe_3$ ), исследования химии которого были начаты проф. Д. Фенске (Университет Карлсруэ, Германия), хорошо растворимый в органических растворителях реагент, который можно точно дозировать. Сульфидирование с помощью hmds протекает согласно реакциям:



Продукты сульфидирования – триметилхлорсилан и гексаметилдисилоксан, как правило, не вступают в дальнейшие превращения, являются легкокипящими жидкостями и не осложняют выделения сульфидных комплексов металлов. В качестве примеров использования  $Me_6Si_2S$  в неорганическом синтезе можно привести синтез  $NbSCl_3$  из  $NbCl_5$  [172] и биядерных комплексов  $[Nb_2(\mu-S)_2Cl_4L_4]$  из  $[NbCl_4L_2]$  и

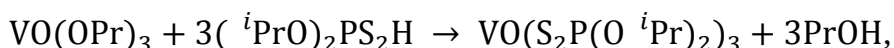
$\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$  ( $\text{L} = \text{THF}, \text{CH}_3\text{CN}$ ) [65]. Гексаметилдисилтиан был применен Холмом и сотр. (Гарвард, США) для получения солей  $\text{Li}_3\text{MS}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$  из  $\text{LiOCH}_3$ ,  $\text{MO}(\text{OCH}_3)_3$  и  $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$ , взятых в мольном отношении 3:1:4. При этом растворимые тетратиониобат и тетратиотанталат были получены впервые, а для известного с конца XIX века тетратиованадата надежно была охарактеризована только аммонийная соль,  $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ . Преимущества  $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$  над  $\text{H}_2\text{S}$  как сульфидирующего реагента проявились в том, что в случае Nb и Ta сульфидирование оксокомплексов сероводородом практически не протекало, а сульфидирование  $\text{VO}_4^{3-}$  сероводородом, являвшееся практически единственным способом получения  $\text{VS}_4^{3-}$ , требовало 14 часов для завершения. С  $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$  реакция завершается за несколько минут при комнатной температуре [65]. Природа катиона может влиять на направление реакции сульфидирования. Это следует из того факта, что замена  $\text{LiOMe}$  на  $\text{Et}_4\text{NCl}$  приводит к получению шестиядерных комплексов  $[\text{M}_6\text{S}_{17}]^{4-}$  [173]. В настоящей работе мы изучили взаимодействие в системах  $\text{NaOEt}/\text{VO}(\text{OPr})_3/\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$  и  $\text{KO}^t\text{Bu}/\text{VO}(\text{OPr})_3/\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$ , взятых в мольном соотношении 3:1:4. В качестве растворителя использовали диглим, способный эффективно сольватировать ионы щелочных металлов. Реакции проводили при комнатной температуре в атмосфере аргона. Уже в течение нескольких минут выпадали характерные фиолетовые осадки, составы которых были близки к  $\text{Na}_3\text{VS}_4 \cdot 0.2\text{diglime}$  и  $\text{K}_3\text{VS}_4 \cdot 0.2\text{diglime}$ , соответственно. При растворении в воде окраска раствора быстро становилась коричневой (поведение, характерное для  $\text{VS}_4^{3-}$ ), а в насыщенном  $\text{NaOH}$  или  $\text{Na}_2\text{S}$  получались устойчивые пурпурно-фиолетовые растворы, электронные спектры поглощения которых однозначно говорили об образовании иона  $\text{VS}_4^{3-}$  (полоса при 547 нм, отсутствие других полос поглощения в видимой области). В ИК-спектрах также наблюдалась характерная полоса  $\nu(\text{VS})$  при  $480 \text{ см}^{-1}$ . Можно предположить, что реакции протекали по следующей схеме:



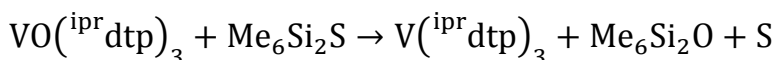
Таким образом, сульфидирование  $\text{VO}(\text{OR})_3$   $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$  в отсутствие других лигандов не сопровождается конденсацией и редокс-процессами, которые могли бы привести к кластерообразованию, и является удобным и эффективным способом получения тетратиованадатов Li, Na, K, которые, в свою очередь, могут быть использованы для синтеза сульфидных кластеров ванадия, как описывалось в литературном обзоре.

Следует отметить, что  $\text{Na}_3\text{VS}_4$  и  $\text{K}_3\text{VS}_4$  не были известны ранее, а  $\text{K}_3\text{MQ}_4$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) получались только высокотемпературным синтезом ( $1150^\circ$ , 8 суток) [173].

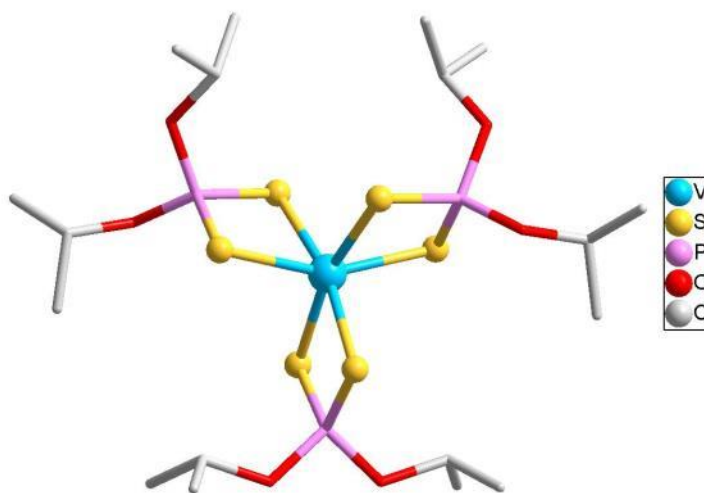
**3.3.2 Дитиофосфатные комплексы.** В литературном обзоре отмечалось, что сульфидные кластерные группировки в химии ванадия стабилизируются координацией серосодержащих лигандов, в первую очередь дитиокарбаматами – наиболее распространенными представителями лигандов – производных дитиокарбоновых кислот. Обращает на себя внимание полное отсутствие комплексов сульфидных кластеров ванадия с дитиофосфатными лигандами –  $(\text{RO})_2\text{PS}_2^-$  (dtp). Поскольку в литературе не упоминаются соединения состава  $\text{VO}(\text{dtp})_3$ , мы попытались синтезировать исходный комплекс  $\text{VO}(\text{}^{\text{ipr}}\text{dtp})_3$  по реакции ванадата натрия с  $\text{Na}^{\text{ipr}}\text{dtp}$  в присутствии уксусной кислоты, аналогично методике, разработанной для синтеза похожих ксантогенатов и дитиокарбаматов. Однако в этих условиях происходит быстрое восстановление  $\text{V}^{\text{V}}$  до  $\text{V}^{\text{IV}}$ , и желаемый продукт не был выделен. Тогда мы решили генерировать  $\text{VO}(\text{}^{\text{ipr}}\text{dtp})_3$  *in situ* по реакции:



используя тот хорошо известный факт, что дитиокислоты фосфора являются сильными кислотами. Исходную кислоту  $(\text{}^{\text{iPr}}\text{O})_2\text{PS}_2\text{H}$  получали по известной реакции Пищемуки из  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  и изопропанола и использовали без выделения. После добавления  $(\text{}^{\text{iPr}}\text{O})_2\text{PS}_2\text{H}$  к  $\text{VO}(\text{OPr})_3$  быстро добавили  $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$  и оставляли раствор кристаллизоваться. Окраска раствора изменилась на темно-коричневую, и через несколько часов кристаллизовался продукт реакции, который по данным элементного анализа и РСА монокристаллов оказался дитиофосфатным комплексом  $\text{V}^{\text{III}}$  состава  $\text{V}(\text{}^{\text{ipr}}\text{dtp})_3$  (рис. 100) [175]. Таким образом, в данной реакции произошло восстановление  $\text{V}^{\text{V}}$  в  $\text{V}^{\text{III}}$  без сульфидирования, вероятно, по схеме:



Описанный в литературе [174] способ получения  $\text{V}(\text{}^{\text{ipr}}\text{dtp})_3$  предполагает использование  $\text{VCl}_3$  в качестве реагента, или кипячение  $\text{VOSO}_4$  с избытком раствора лиганда, в таких жестких условиях ванадий (IV) окисляет серу дитиокислоты.



**Рис. 100** Строение комплекса  $V(ipr\ dtp)_3$

Причины различного поведения дитиофосфата, с одной стороны, и дитиокарбаматов и ксантогенатов, с другой, по-видимому, связаны с большими стерическими требованиями дитиофосфатных лигандов (атом Р несет три заместителя, атом углерода – два). По данным РСА, полученный  $V(ipr\ dtp)_3$  кристаллизуется в той же сингонии, что и известный  $V(et\ dtp)_3$  ( $C_{21}/c$ ,  $Z=4$ ). Однако взаимная упаковка молекул в кристалле заметно различается – в этильном производном расстояния между центрами молекул лежат в пределах от 8.6 до 10.2 Å, что позволяет четко выделить в расположении центров молекул гофрированные слои, в изопропильном же комплексе расстояния усреднены – от 9.5 до 9.7 Å, что превращает упаковку в практически изотропную по всем трем измерениям. Сравнительные геометрические параметры двух комплексов приведены в таблице 10.

**Таблица 10** Длины связей и углы в дитиофосфатных комплексах

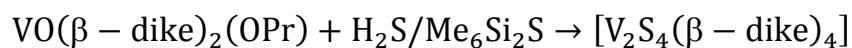
|                 | d (V–S), Å | d (P–S), Å | $\alpha$ (S–V–S), ° | $\alpha$ (S–P–S), ° | $\Theta$ , ° | bite |
|-----------------|------------|------------|---------------------|---------------------|--------------|------|
| $V(et\ dtp)_3$  | 2.43–2.48  | 1.97–1.99  | 81.0–82.4           | 106.4–108.0         | 20.8         | 1.31 |
| $V(ipr\ dtp)_3$ | 2.43–2.50  | 1.98–2.00  | 81.0–81.6           | 105.2–107.6         | 18.8         | 1.31 |

Как видно из приведенных данных, расстояния V–S, P–S и S–P–S в обоих комплексах практически идентичны. Угол S–P–S в нашем комплексе немного более острый, чем в диэтилдитиофосфатном комплексе, что связано с большими стерическими требованиями изопропильных заместителей по сравнению с этильными. Угол  $\Theta$

определяет степень отклонения геометрии октаэдра (который рассматривается как тригональная антипризма) в сторону тригонально-призматической геометрии. Для тригональной призмы угол  $\Theta$  (половина угла между двумя противоположными треугольными гранями) равен 0, в то время как для идеального октаэдра этот угол составляет 30°. Наличие хелатных лигандов, как правило, приводит к уменьшению угла  $\Theta$  на 5–15°, при этом степень искажения зависит от другого параметра  $b$ , обозначаемого термином «захват» лиганда (в английском оригинале – bite). «Захват» измеряется параметром, который вычисляется как отношение расстояния между двумя донорными атомами хелатирующего лиганда к расстоянию M–L. Чем больше  $b$ , тем больше  $\Theta$ , т.е., тем меньше искажение октаэдра [176]. Параметры обоих дитиофосфатных комплексов хорошо укладываются в наблюдаемую корреляцию, и близки к таковым в  $\text{Cr}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_3$  [177]. Интересно, что величина  $b$  дитиофосфатных лигандов превышает таковую для дитиокарбаматов (1.27–1.12) и приближается к таковой для комплексов с пятичленными хелатными циклами – en, phen, bipy (1.27–1.33), что еще раз подчеркивает разницу в стерических требованиях между дитиокарбаматами и дитиофосфатами.

### 3.3.3 Бета-дикетонатные комплексы

Нами была изучена возможность получения неизвестных комплексов  $[\text{V}_2\text{S}_4(\beta\text{-dike})_4]$ , исходя из  $\text{VO}(\text{OPr})_3$ , свободного бета-дикетона и сульфидирующего агента. Хотя комплексы  $\text{VO}(\beta\text{-dike})_3$  не описаны, мы предположили, что  $\text{VO}(\text{OPr})_3$  при взаимодействии со свободными бета-дикетонами (которые представляют собой C–H кислоты) будет генерировать  $\text{VO}(\beta\text{-dike})_3$  или  $\text{VO}(\beta\text{-dike})_2(\text{OPr})$ , в зависимости от соотношения реагентов. При сульфидировании предполагался следующий процесс:



Однако оказалось, что пропускание сероводорода через смесь  $\text{VO}(\text{OPr})_3$  и ацетилацетона (Насас) приводит лишь к количественному восстановлению  $\text{V}^{\text{V}}$  до  $\text{V}^{\text{IV}}$  с образованием известного  $\text{VO}(\text{асас})_2$  и серы. При замене сульфидирующего агента на  $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$  продуктом оказался также известный  $\text{V}(\text{асас})_3$  (с примесью  $\text{VO}(\text{асас})_2$ ), для которого нами были получены монокристаллы новой модификации. Замена Насас на более объемный Hdpm (дипивалоилметан) меняет маршрут реакции: продуктом оказался биядерный комплекс  $[\text{VO}(\text{dpm})(\mu\text{-OPr})_2]$  изоструктурный известному

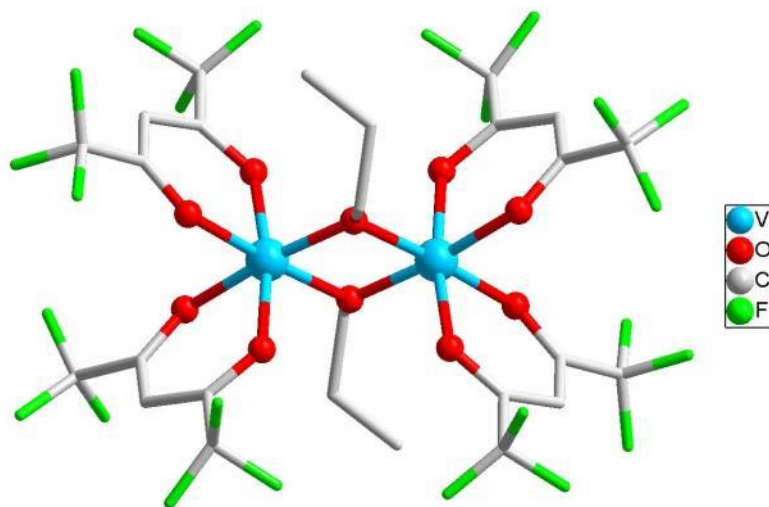
$[\text{VO}(\text{dpm})(\mu\text{-OEt})]_2$  [149], в котором две ванадилльные группировки связаны двумя мостиковыми пропокси-группами. При использовании гексафторацетилацетона ( $\text{Hhfac}$ ) получен новый комплекс  $\text{V}^{\text{III}}$  состава  $[\text{V}(\text{hfac})_2(\mu\text{-OPr})]_2$ . Комплекс оказался достаточно летучим, и монокристаллы, пригодные для РСА, были получены возгонкой в вакууме. Следует сказать, что это второй известный комплекс типа  $[\text{V}(\beta\text{-dike})_2(\mu\text{-OR})]_2$ . Первый представитель этого семейства комплексов, содержащий ацетилацетонат в качестве хелатирующего лиганда и пирогаллол в качестве мостика, был получен по реакции  $\text{VO}(\text{acac})_2$  с избытком пирогаллола [178]. Таким образом, попытки получения сульфидных кластеров ванадия с бета-дикетонатными лигандами приводят только к восстановлению  $\text{V}^{\text{V}}$  и к образованию бета-дикетонатных комплексов  $\text{V}^{\text{III}}$  и  $\text{V}^{\text{IV}}$ , в зависимости от природы бета-дикетона и сульфидирующего агента.

Впервые полученная в данной работе моноклинная ( $\text{P2}_1/\text{c}$ ) модификация  $\text{V}(\text{acac})_3$  является новой и отличается от известных (моноклинной  $\text{P2}_1/\text{n}$  и тетрагональной  $\text{Pbca}$ ) взаимным расположением молекул комплекса. Анализ упаковки при помощи программных пакетов *TOPOS* и *Diamond* показал, что молекулы во всех трех кристаллических модификациях расположены послойно, при этом в наиболее симметричной тетрагональной модификации центры тяжести молекул в слоях расположены строго друг под другом, в моноклинной  $\text{P2}_1/\text{n}$  упаковке это нарушается, что приводит к понижению симметрии структуры. В полученной нами новой структуре ( $\text{P2}_1/\text{c}$ ) центры тяжести молекул располагаются в гофрированных слоях, что также приводит к понижению симметрии относительно наиболее высокосимметричной структуры. Это может быть связано с тем, что кристаллы для РСА были получены из охлажденных растворов, в то время как известные структуры были сняты с кристаллов, полученных возгонкой. Структура и свойства трис-ацетилацетонатов переходных металлов также очень сильно зависят от примесей в кристалле [179]. В целом полиморфизм весьма характерен для  $\text{M}(\text{acac})_3$ , и  $\text{P2}_1/\text{c}$ -полиморфы были описаны для  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ga}, \text{Rh}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Al}, \text{Co}, \text{Tc}, \text{Os}, \text{Ti}$ . Таким образом, получение  $\text{P2}_1/\text{c}$ -полиморфной модификации восполняет лакуну в ряду  $\text{Sc-Ti-V-Cr-Mn}$ . Отличия в строении полиморфных модификаций  $\text{V}(\text{acac})_3$  представлены в таблице 11.

**Таблица 11** Параметры полиморфных модификаций  $V(acac)_3$

| Полиморф            | $\beta$ Pbca (1969) | $\delta$ P2 <sub>1</sub> /n (1969) | $\alpha$ P2 <sub>1</sub> /c (2010) |
|---------------------|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| a, Å                | 15.247              | 16.340                             | 13.915                             |
| b, Å                | 13.406              | 13.060                             | 7.478                              |
| c, Å                | 16.438              | 8.108                              | 16.241                             |
| $\beta$ , °         | 90.00               | 90.00                              | 99.53                              |
| Z                   | 7                   | 4                                  | 4                                  |
| $\alpha$ (O–V–O), ° | 87.1–89.1           | 87.0–87.8                          | 87.2–89.1                          |
| bite                | 1.38                | 1.38                               | 1.38                               |
| $\Theta$ , °        | 27.8                | 26.5                               | 29.2                               |

Структура  $[V_2(\mu-OC_3H_7)_2(hfac)_4]$  снята с кристаллов, полученных возгонкой в вакууме. В структуре присутствуют фрагменты  $\{V(hfac)_2\}$ , связанные между собой мостиковыми пропоксидными лигандами, и образующие centrosymmetric  $\Delta\Delta$ -изомер,  $d(V-V)=3.0$  Å скорее свидетельствует об отсутствии связывания металл–металл. Упаковка молекул довольно типична для подобных структур – ромбы  $\{V_2O_2\}$  расположены в шахматном порядке в параллельных слоях, от атомов кислорода винтом отходят пропильные группировки, каждый атом ванадия координирован двумя лигандами hfac,  $CF_3$  заместители которых эффективно упакованы в пространстве между пропильным радикалом и  $CF_3$  соседних молекул.



**Рис. 101** Строение комплекса  $[V(OPr)(hfac)_2]_2$

Характерные полосы поглощения в ИК-спектрах полученных бета-дикетонатных комплексов представлены в таблице 12.

**Таблица 12 Характерные полосы поглощения комплексов в ИК-спектрах**

| Соединение                           | $\nu(\text{C}-\text{O})$ | $\nu(\text{C}=\text{O})$ | $\nu(\text{V}-\text{O})$ |
|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $\text{V}(\text{ipr dtp})_3$         | 1018                     | -                        | 551                      |
| $(\text{VOdpm})_2(\mu\text{-OPr})_2$ | 1021                     | 1556                     | 550                      |
| $\text{V}(\text{acac})_3$            | -                        | 1567                     | 586                      |

Таким образом, в системе алкоксид ванадия (V) – бета-дикетон – гексаметилдисилтиан образуются различные бета-дикетонатные комплексы  $\text{V}^{\text{IV}}$  и  $\text{V}^{\text{III}}$ . Переноса серы от кремния к ванадию не происходит, и роль hmds сводится лишь к восстановлению  $\text{V}^{\text{V}}$  до  $\text{V}^{\text{IV}}$  или  $\text{V}^{\text{III}}$ , по-видимому, за счет окисления сульфидной серы. Можно ожидать, что восстановление алколюатов  $\text{V}^{\text{V}}$  другими сильными реагентами, такими как  $\text{R}_3\text{SiH}$  или  $\text{Si}_2\text{R}_6$ , в присутствии подходящих лигандов может служить удобным методом синтеза комплексов ванадия в низких степенях окисления [180].

### 3.4 Комплексы тантала

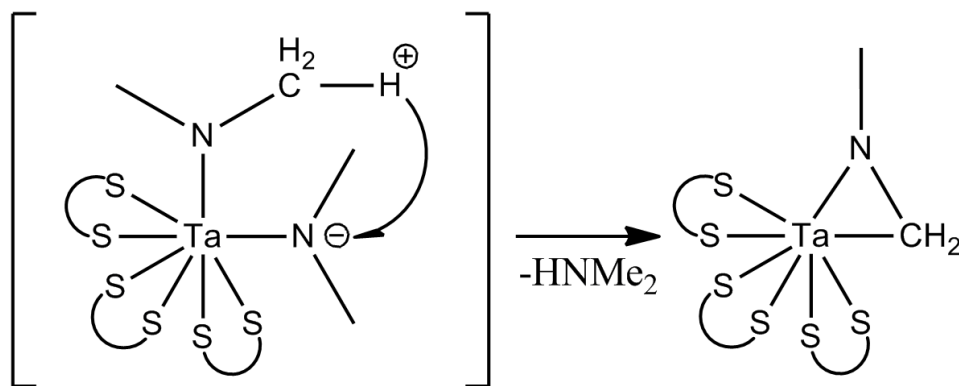
Изучение комплексов тантала связано с известными трудностями, в первую очередь работу затрудняет очень высокая оксофильность металла, кроме этого изучение низковалентных соединений сопряжено и с высокой стабильностью  $Ta^V$ . Это делает химию кластерных соединений тантала одной из наименее изученных областей неорганической химии. В химии тантала отсутствуют халькогенидные кластеры типа  $\{Ta_2S_4\}^{4+}$ . Высокотемпературные реакции синтеза из простых веществ, которые в случае ниобия приводят к тиогалогенидам  $Nb_2S_4X_4$  ( $X = Cl, Br, I$ ), которые уже содержат кластерное ядро  $\{Nb_2S_4\}^{4+}$ , и с определенными затратами времени и сил могут быть переведены в молекулярные комплексы с лигандами разных типов, в случае тантала дают продукты совсем иного состава и строения. Поэтому в поиске возможных подходов к сульфидным кластерным комплексам тантала мы сосредоточились на подходе со стороны «растворной химии». Из выше приведенного материала известно, что дитиокарбаматы ванадия и ниобия  $[MO(dtc)_3]$  в реакциях сульфидирования различными агентами ( $B_2S_3$ ,  $H_2S$ ,  $(MeSi)_3S$ ) трансформируются в производные кластеров  $\{V_2S_4\}^{4+}$  и  $\{Nb_2S_4\}^{4+}$ . Движущей силой является наличие лигандов, способных давать дисульфидные мостики ( $2S^{2-} - 2e = S_2^{2-}$ ), и лигандов, способных к окислению и уходу из координационной сферы: ( $2R_2NC(S)S^- - 2e = 2(R_2NC(S)S)_2$ ). Дитиокарбаматные комплексы тантала, например, могут быть генерированы из коммерчески доступных амидов тантала по реакции внедрения сероуглерода в связь  $M-N$ . В качестве источника серы может выступать как сам  $CS_2$ , так и дополнительно вводимая в реакционную смесь сера,  $S_8$ .

#### 3.4.1 Реакции с серосодержащими агентами

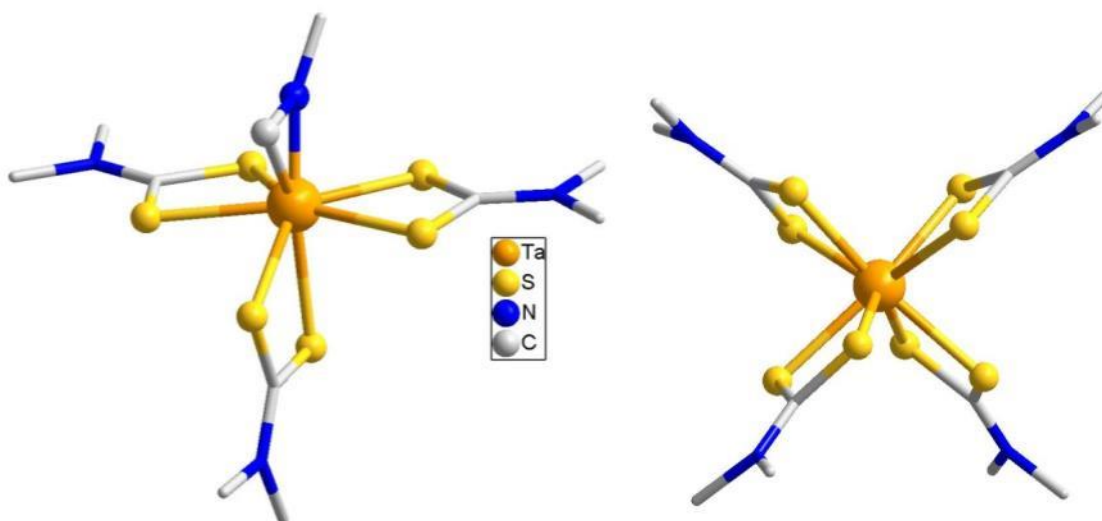
В качестве исходного соединения нами был выбран пентакис(диметиламид)тантала  $Ta(NMe_2)_5$  как удобный и активный в реакциях замещения прекурсор, хорошо растворимый в большинстве органических растворителей (толуол, бензол, хлористый метилен, ацетонитрил и др). Диметиламидный лиганд, как остаток слабой кислоты, может быть легко замещен более сильными кислотами, либо модифицирован атакой по связи металл-лиганд. Известна реакция получения дитиокарбамат-анионов обработкой амидов сероуглеродом, эта реакция идет и со свободными аминами, и с амидными лигандами. Мы провели реакцию  $Ta(NMe_2)_5$  с сероуглеродом в разных

растворителях для проверки классической работы [128], где постулировалось получение  $\text{Ta}(\text{me}^{\text{d}}\text{tc})_5$ . Образование комплекса  $\text{Ta}^{\text{V}}$ , окруженного десятью атомами серы выглядит слишком маловероятным, так из литературных источников известно, что комплексы с пятью бидентатными лигандами образуют только f-элементы и только в кислородном окружении, например  $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$  или  $\text{Er}(\text{NO}_3)_5^{2-}$ . Структуру комплекса, полученного Брэдли, если это было индивидуальное соединение, вероятно можно описать как  $[\text{Ta}(\text{me}^{\text{d}}\text{tc})_4]^{\text{me}^{\text{d}}}\text{d}^{\text{c}}$ . Образование восьмикоординированного комплекса не противоречит данным РСА для комплекса  $[\text{Ta}(\text{me}^{\text{d}}\text{tc})_4]\text{Cl}$ . Мы же предполагали, что при недостатке пространства вокруг атома тантала произойдет перегруппировка, связанная с окислением дитиокарбаматных лигандов в тиурамдисульфид, и восстановленные танталсодержащие фрагменты сформируют кластер.

Оказалось, что реакция  $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$  с  $\text{CS}_2$  даже в отсутствие серы протекает сложно, и состав продуктов сильно зависит от условий (растворитель, температура, время реакции). При проведении реакции в толуоле с пятью эквивалентами  $\text{CS}_2$  удалось выделить коричневые кристаллы циклометаллированного комплекса  $\text{Ta}^{\text{V}}(\text{CH}_2\text{NCH}_3)(\text{me}^{\text{d}}\text{tc})_3$  (рис. 102), где атом тантала имеет КЧ=8. «Экзотический» бидентатный лиганд  $\text{CH}_2\text{NCH}_3^{2-}$  можно представить себе как продукт перегруппировки, вызванной стерическим напряжением в координационной сфере тантала после присоединения трех молекул сероуглерода и повышением КЧ с 5 до 8. При координации к  $\text{Ta}^{\text{V}}$  полярность С–Н связи диметиламидного лиганда заметно возрастает (смещение сигнала в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР с 0.9 мд для свободного  $\text{Me}_2\text{N}^-$  до 3.25 мд в  $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$ ) и становится возможным его депротонирование с захватом протона соседним лигандом и элиминирование  $\text{HNMe}_2$  с замыканием цикла Та–N–С:



**Рис. 102** Предполагаемый механизм образования циклометаллированного фрагмента



**Рис. 103** Строение комплексов  $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{NCH}_3)(^{\text{me}}\text{dtc})_3$  (слева) и  $\text{Ta}(^{\text{me}}\text{dtc})_4^+$  (справа)

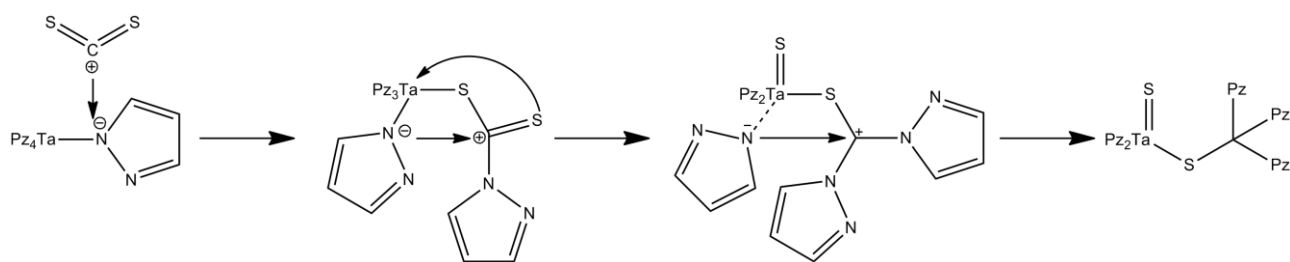
Если использовать смесь толуола с хлористым метиленом, то в реакции с тем же соотношением реагентов (1:6) получается комплекс  $[\text{Ta}(^{\text{me}}\text{dtc})_4]\text{Cl}$  в составе желтых кристаллов сольвата  $[\text{Ta}(^{\text{me}}\text{dtc})_4]\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Первоначально комплекс был получен при смешении реагентов при  $-80^\circ\text{C}$ , однако дальнейшие исследования показали, что это соединение получается и без охлаждения реакционной смеси. Хлористый метилен является более полярным растворителем, чем толуол и, вероятно, изменяет механизм реакции за счет облегчения диссоциации связи  $\text{Ta}-\text{N}$ , что делает оставшийся диметиламидный лиганд доступным для атаки молекулой  $\text{CS}_2$ , и образованию комплекса с четырьмя дитиокарбаматными лигандами, кроме того  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  выступает источником хлорид-аниона, также стабилизирующего катионный комплекс по предположительной реакции  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Me}_2\text{N}^- \rightarrow \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{Cl} + \text{Cl}^-$ . Косвенным доказательством протекания этой реакции может служить пик при 4.26 мд в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР, отвечающий протонам метиленовой группы N,N-диметил(хлорметил)амин. Этот комплекс оказался достаточно стабилен, и нам удалось записать ЦВА его раствора в хлористом метиле, при потенциале  $E_{1/2} = -0.735$  В наблюдается обратимый процесс одноэлектронного восстановления, который отвечает паре  $\text{Ta}^{5+}/\text{Ta}^{4+}$ , что крайне необычно для соединений тантала, известного электрохимической инертностью.

Поскольку реакция с сероуглеродом не привела к сборке кластера, в реакционную смесь была добавлена сера в стехиометрии  $\text{Ta}:\text{S}=1:2$ , как в кластерном ядре  $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}$ , поскольку сера в качестве мостикового лиганда может стабилизировать кластерные

ядра  $\{M_2S_2\}$  и  $\{M_2S_4\}$ , как было показано в литературном обзоре. Однако восстановление  $Ta^V$  не происходит и при таких условиях, из реакционной смеси были выделены зеленые кристаллы, которые представляют собой, по данным РСА, сокристаллизовавшиеся вместе  $TaS(^{me}dtc)_3$  и  $TaS_2(^{me}dtc)_3$ . Из литературных источников [134–136] известно, что зеленый цвет присущ дисульфидному комплексу, в то время как моносulfид – желтый, больший выход дисульфидного комплекса согласуется и с взятым изначально стехиометрическим соотношением Ta:S. Данные масс-спектрометрии подтверждают присутствие как моносulfидного, так и дисульфидного комплексов в составе продукта. Оба вещества обладают близкой растворимостью в большинстве органических растворителей, поэтому разделить их пока не удалось.

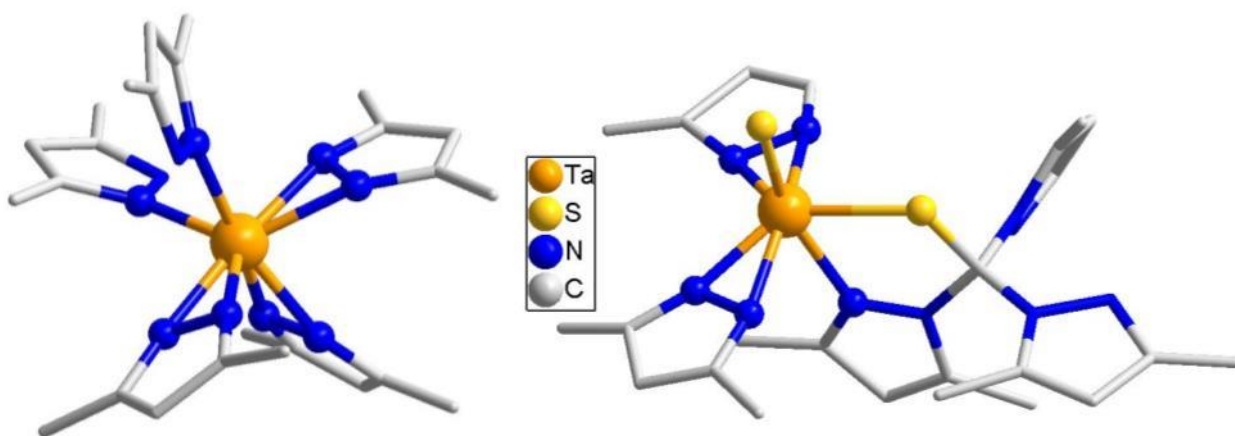
### 3.4.2 Реакции с пиразолом, расщепление сероуглерода

Как уже упоминалось выше, диметиламин – очень слабая кислота, кроме того он летуч ( $t_{кип}=+7^\circ C$ ), поэтому диметиламидный лиганд при нагревании легко может быть замещен другой кислотой Бренстеда, например 3,5-диметилпиразолом (HPz). При охлаждении раствора выпадают кристаллы  $TaPz_5$ , для которых была определена структура (рис. 105), в этом комплексе КЧ тантала равно 8 за счет координации с тремя пиразольными лигандами с бидентатной функцией и с двумя, проявляющими монодентатную функцию [181]. Особенный интерес представляет реакция этого комплекса с  $CS_2$ , так как пиразолилдитиокарбаматные лиганды никогда не координируются к металлу дитиокарбонатной группировкой, образуя четырехчленный хелатный цикл, а всегда предпочитают образование пятичленного цикла при координации атомами серы и азота [182]. Однако расположить пять пятичленных циклов вокруг атома тантала невозможно стерически, что может индуцировать внутримолекулярный редокс-процесс с образованием кластера. Поэтому мы провели обработку этого комплекса сероуглеродом, чтобы выяснить пути этой неочевидной реакции, и выделили из реакционной смеси коричневые кристаллы комплекса  $Ta^VS(SCPz_3)Pz_2$  (рис. 105). В структуре этого комплекса присутствует пиразолат-тиольный лиганд, получившийся при конденсации сероуглерода с пиразолатными лигандами по схеме:



**Рис. 104** Предполагаемый механизм образования комплекса  $\text{TaS}(\text{SCPz}_3)\text{Pz}_2$

Мы предполагаем, что на первой стадии происходит электрофильная атака  $\text{CS}_2$  по связи  $\text{Ta}-\text{N}$ , затем дитиокарбонатная группировка получившегося дитиокарбаматного лиганда подвергается нуклеофильной атаке расположенного рядом пиразолат-лиганда, что сопровождается миграцией свободного атома серы на центральный атом тантала, вместе с тем один из пиразолатных лигандов элиминируется и атакует положительно заряженный атом углерода с образованием трис(3,5-диметилпиразол)тиометанолятного лиганда.



**Рис. 105** Строение комплексов  $\text{TaPz}_5$  (слева) и  $\text{TaS}(\text{SCPz}_3)\text{Pz}_2$  (справа)

Полученный лиганд является функционализированным меркапто-группой производным триспиразолилметана, тетраденатным политопным лигандом (поскольку донорные атомы расположены по вершинам искаженного октаэдра и не могут одновременно быть направлены на один металлоцентр). Как и триспиразолилметан, данный лиганд является скорпионатом, но может координироваться к металлу донорными атомами разной по Пирсону природы – жесткими атомами N пиразолатных групп и мягкой меркапто-группой. Таким образом, можно говорить о селективной координации лиганда к металлам разной природы и с разным стерическим окружением, в данном примере реализуется

координация двумя донорными атомами – N и S, что обусловлено механизмом образования лиганда. Структур комплексов с аналогичными трис-гетероцикло-метилмеркаптанами нам найти не удалось.

Донорные атомы пиразолатных лигандов и атом серы в комплексе лежат приблизительно в одной плоскости с атомом металла, терминальный сульфидный лиганд находится в аксиальном положении перпендикулярно плоскости, напротив него под углом 161° находится донорный атом трис-пиразолатного лиганда.

Сравнение длин связей всех полученных в работе комплексов тантала представлено в таблице 13.

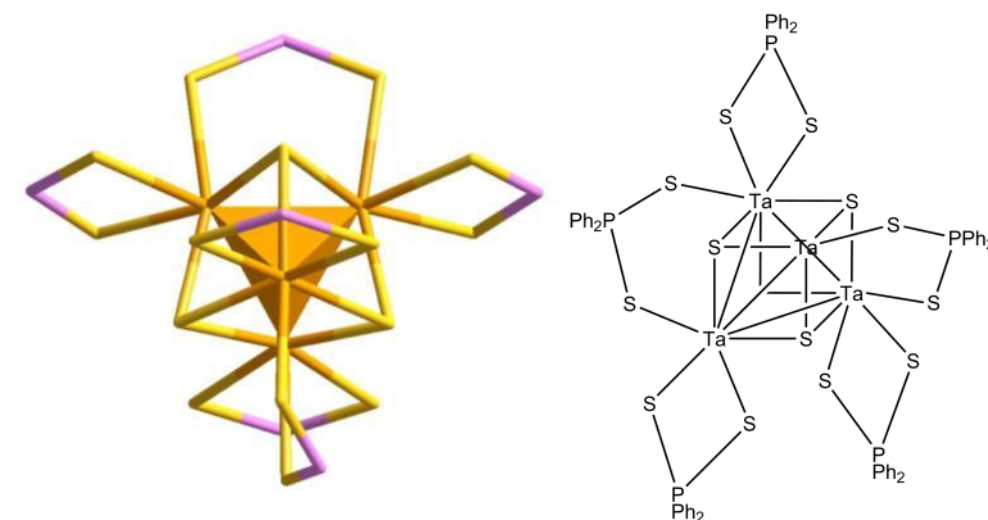
**Таблица 13 Характерные длины связей комплексов Ta<sup>V</sup>**

|                                                                        | d (Ta–N), Å | d (Ta–S <sub>сульф</sub> ), Å | d (Ta–S <sub>dtc</sub> ), Å |
|------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Ta(NMe <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> [140]                               | 2.03        | -                             | -                           |
| Ta(CH <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> )( <sup>me</sup> dtc) <sub>3</sub> | 1.92        | -                             | 2.60                        |
| Ta( <sup>me</sup> dtc) <sub>4</sub> Cl                                 | -           | -                             | 2.55                        |
| TaS( <sup>me</sup> dtc) <sub>3</sub>                                   | -           | 2.15                          | 2.55                        |
| TaS <sub>2</sub> ( <sup>me</sup> dtc) <sub>3</sub>                     | -           | 2.17                          | 2.58                        |
| TaPz <sub>5</sub>                                                      | 2.07–2.16   | -                             | -                           |
| TaS(SCPz <sub>3</sub> )Pz <sub>2</sub>                                 | 2.05–2.44   | 2.21                          | 2.47                        |

### 3.4.3 Реакция с дифенилфосфином

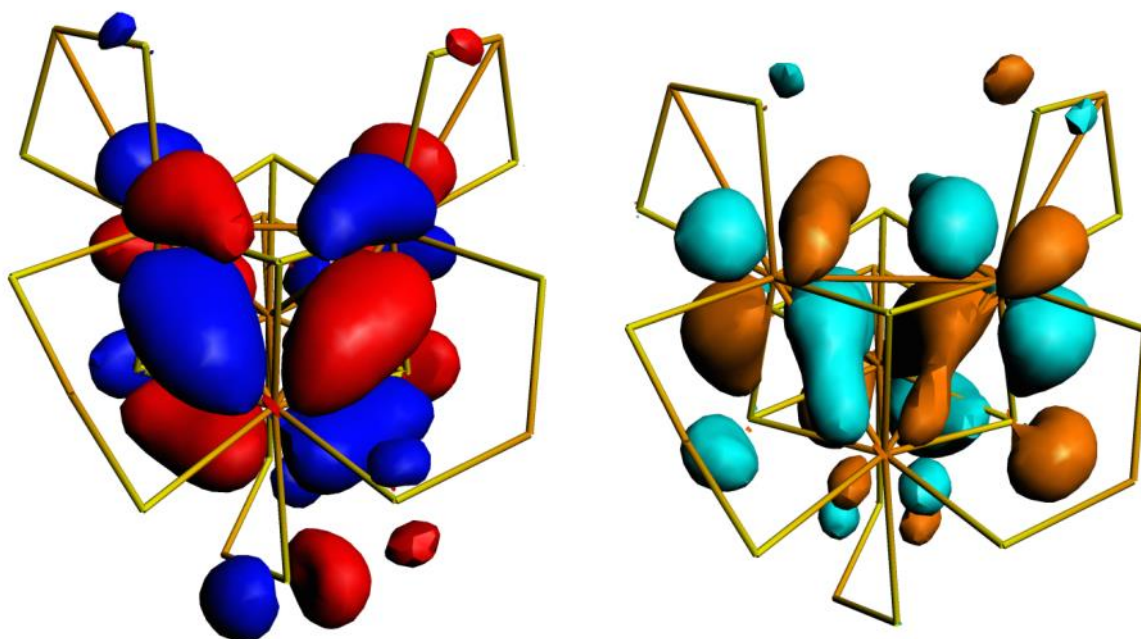
Таким образом, реакции в системе амид тантала-сероуглерод-сера во всех случаях приводят лишь к образованию мооядерных комплексов Ta<sup>V</sup>, хотя в ряде случаев при этом образуются фрагменты {TaS} и {TaS<sub>2</sub>}, которые можно использовать как строительные блоки в кластерном дизайне. Ключевой проблемой здесь является то, что ни сам амидный лиганд, ни дитиокарбамат-ионы не способны восстанавливать Ta<sup>V</sup>. На такую роль могли бы подойти фосфиды R<sub>2</sub>P<sup>–</sup>. Диметиламидный лиганд, как остаток слабой кислоты, может быть легко замещен на фосфидный, поскольку Р–Н кислоты являются более сильными, чем N–H кислоты. Сера в этой системе служила бы одновременно и источником сульфидных лигандов для кластеров, и реагентом, превращающим монодентатный R<sub>2</sub>P<sup>–</sup> в бидентатный R<sub>2</sub>PS<sup>2–</sup>. Поэтому нами было изучено взаимодействие Ta(NMe<sub>2</sub>)<sub>5</sub> с Ph<sub>2</sub>PH и серой в мольном соотношении 1:5:10 в

толуоле. В результате был получен комплекс состава  $[\text{Ta}_4\text{S}_4(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_6]$ , который оказался, по данным РСА, первым сульфидным кубановым кластером тантала (рис 105). Расстояния Ta–Ta в кластерном ядре лежат в интервале 2.97–3.05 Å,  $(\mu_3\text{-S})\text{-Ta}$  2.27–2.53 Å, расстояния  $\text{S}_{\text{тио}}\text{-Ta}$  немного длиннее – 2.56–2.66 Å. По одному дитиофосфинатному лиганду координировано бидентатно к каждому атому тантала в кластерном ядре, оставшиеся два лиганда координированы по  $\mu_2$ -типу попарно. Таким образом, все четыре атома металла в ядре эквивалентны ( $\text{Ta}^{3.5+}$ ) и окружены тремя сульфидными мостиковыми лигандами и тремя атомами серы дитиофосфинатных лигандов.

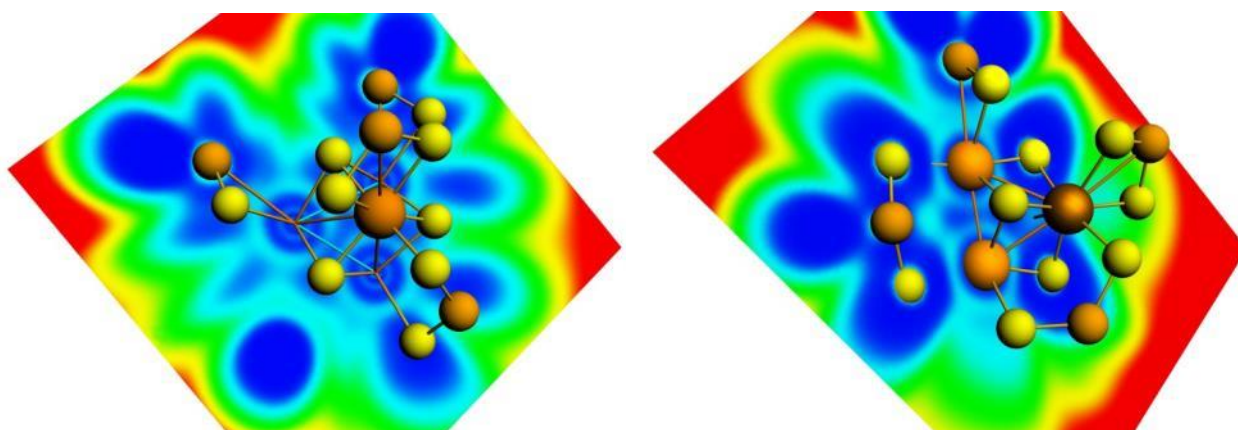


**Рис. 106** Строение комплекса  $[\text{Ta}_4\text{S}_4(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]$ , фенильные группы на рисунке слева опущены для наглядности

Квантовохимические расчеты показывают, что НОМО и LUMO орбитали кластера имеют большей частью металлический характер (рис. 107), на шесть связей тетраэдра  $\{\text{Ta}_4\}$  приходится шесть электронов, что соответствует средней кратности связи  $\frac{1}{2}$ . Расчет электронной плотности для комплекса однозначно показывает наличие областей электронной плотности (т.н. электронных пулов) между атомами металла (рис. 108) наряду с прочным связыванием Ta–S, на основании этого можно утверждать о наличии кластерной группировки  $\{\text{Ta}_4\text{S}_4\}^{6+}$  с прочным ковалентным связыванием Ta–S и слабым перекрыванием орбиталей Ta–Ta, что является типичным для электроннодефицитных кластеров подобной топологии.

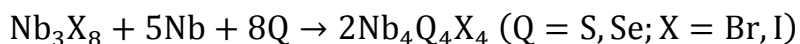


**Рис. 107** HOMO (слева) и LUMO (справа) орбитали  $[\text{Ta}_4\text{S}_4(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]$



**Рис. 108** Профили ELF  $[\text{Ta}_4\text{S}_4(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]$ , показывающие перекрывание Ta–Ta

Следует отметить, что в твердой фазе подобные сульфидные кубановые кластеры известны только для ниобия. Они принадлежат к семейству  $\text{Nb}_4\text{Q}_4\text{X}_4$  и получают при нагревании стехиометрических смесей реагентов по реакции



в градиенте температур  $850\text{--}880^\circ\text{C}$  в течение 2 суток. В структурно охарактеризованном  $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$  длина связи Nb–Nb составляет  $2.95(2) \text{ \AA}$ . Тантал образует лишь  $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ , изоструктурный ниобиевому аналогу (по данным порошковой дифрактограммы), но РСА для него не проводился [183]. Можно предположить, что на первой стадии в реакции  $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$  с  $\text{Ph}_2\text{PH}$  происходит

восстановление тантала и образование, вероятно,  $\text{Ta}(\text{PPh}_2)_x$ , который при взаимодействии с серой превращается в  $[\text{Ta}_4\text{S}_4(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_6]$ . Таким образом, можно предположить, что системы  $\text{Ta}^{\text{V}}-\text{R}_2\text{PH}-\text{S}_8$  могут служить источником сульфидных кластеров тантала различной нуклеарности, которые будут стабилизироваться координацией с бидентатными дитиофосфинатными лигандами, образующимися *in situ*. Состав и строение продуктов можно варьировать, выбирая R с подходящими стерическими и электронными свойствами.

## Выводы

1. Разработаны методики синтеза 22 новых комплексов  $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$  с производными дитиокислот и гетероциклическими лигандами ряда  $\alpha$ -замещенных пиридинов, а также разнолигандных комплексов на их основе. Показано, что стехиометрия комплексов с гетероциклическими лигандами зависит от конформационной подвижности и пространственной затрудненности координации. Установлено, что при разложении тиоксантогенатных комплексов образуется аморфный дисульфид ниобия. Методом ЦВА обнаружено, что комплекс  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_4]$  обратимо претерпевает два последовательных процесса одноэлектронного окисления. Исследованы окислительно-восстановительные, оптические, термические и фотокаталитические свойства полученных комплексов.
2. Изучено взаимодействие ионной жидкости  $\text{EMImAlBr}_4$  с халькогалогенидами металлов 5 и 6 групп, содержащими кластерные фрагменты. Получено 4 новых кластерных и 2 мооядерных комплекса. Показана принципиальная возможность такого подхода для перевода кластерных фрагментов в дискретные комплексы.
3. Показано, что при взаимодействии  $\text{VO}(\text{OPr})_3$  с  $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$  образуется  $\text{VS}_4^{3-}$  с количественным выходом. В присутствии бидентатных лигандов реакции приводят к моно- и биядерным комплексам  $\text{V}^{\text{III}}$  и  $\text{V}^{\text{IV}}$  в зависимости от природы лиганда, а  $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$  выступает в роли восстановителя, что может быть использовано для получения комплексов  $\text{V}^{\text{III}}$ .
4. Изучена реакция  $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$  с сероуглеродом, показано, что реакция не сопровождается восстановлением тантала, а в зависимости от условий получают дитиокарбаматные комплексы  $\text{Ta}^{\text{V}}$  различного состава. Обнаружено необычное циклометаллирование диметиламидного лиганда с образованием трехчленного цикла, содержащего связь  $\text{Ta}^{\text{V}}-\text{C}$ .
5. Взаимодействие 3,5-диметилпиразолатного комплекса тантала с  $\text{CS}_2$  приводит к расщеплению связи  $\text{C}=\text{S}$  и сборке в координационной сфере Ta нового лиганда трис(пиразолил)метантиолата  $\text{Pz}_3\text{CS}^-$ .
6. Восстановлением  $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$  дифенилфосфином в присутствии избытка серы получен  $[\text{Ta}_4\text{S}_4(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]$  – первый кластерный комплекс тантала с кубановым ядром.

## **Заключение**

Дальнейшее развитие областей химии, которым посвящена эта работа, представляет несомненный интерес в связи с разработкой материалов с заданными свойствами и прекурсоров для создания таких материалов, развитием химической науки и технологии. Разработанные методики получения и выделения соединений масштабируемы и могут быть использованы для получения больших количеств комплексов для детального изучения свойств.

## Список литературы

1. R. Allmann, I. Baumann, A. Kutoglu, H. Rösch, E. Hellner Die Kristallstruktur des Patronits  $V(S_2)_2$  // Naturwissenschaften. – 1963. – V. 51, N 11, – P. 263-264.
2. W. Klemm, H. G. Schnering Magnetisches Verhalten und Kristallstruktur des Patronits // Naturwissenschaften – 1964. – V. 52, N 1, – P. 12.
3. Shawn C. Sendlinger, John R. Nicholson, Emil B. Lobkovsky, John C. Huffman, Dieter Rehder, George Christou Reactivity studies of mononuclear and dinuclear vanadium-sulfide-thiolate compounds // Inorg. Chem. – 1993. – V. 32 (2), – P. 204-210.
4. Stan A. Duraj, Maria T. Andras, Piotr A. Kibala Metal-metal bonds involving vanadium atoms. A facile synthesis of a novel divanadium tetrakis(dithioacetate) that contains two  $\mu$ - $\eta^2$ - $S_2$  bridges from bis(benzene)vanadium(0) and dithioacetic acid // Inorg. Chem. – 1990. – V. 29 (6), – P. 1232-1234.
5. Thomas R. Halbert, Linda L. Hutchings, R. Rhodes, Edward I. Stiefel Induced redox reactivity of tetrathiovanadate(V): synthesis of the vanadium(IV) dimer  $V_2(\mu-S_2)_2(iso-Bu_2NCS_2)_4$  and its structural relationship to the V/S mineral patronite // J. Am. Chem. Soc. – 1986. – V. 108 (20), – P. 6437-6438.
6. Joanna K. Money, John C. Huffman, George Christou Metal/sulfide/thiolate chemistry for an early 3d transition metal: variation of product identity as a function of vanadium:sulfur reaction ratio and structure and redox properties of discrete vanadium sulfido ethanedithiolato complexes // Inorg. Chem. – 1988. – V. 27 (3), – P. 507–514.
7. ERT Tiekink, XF Yan, CG Young Structural Aspects of  $V_2(\mu-S_2)_2(S_2CNR_2)_4$  Complexes: the X-Ray Crystal Structure of  $V_2(\mu-S_2)_2(S_2CNEt_2)_4 \cdot 2CHBr_3$  // Australian Journal of Chemistry. – 1992. – V. 45(5), – P. 897-903.
8. Hongping Zhu, Qiutian Liu, Xiaoying Huang, Tingbin Wen, Changneng Chen, Daxu Wu Studies on the Synthetic System of V/Ag/S Cluster Compounds and Structural Characterizations of  $V_2AgS_4$ ,  $V_2Ag_2S_4$ , and  $V_2O_2(\mu-S)_2$  Complexes // Inorg. Chem. – 1998. – V. 37(11), – P. 2678-2686.
9. Mark Moore, Khalil Feghali, Sandro Gambarotta Preparation and Characterization of a Diamagnetic Sulfido-Bridged Divanadium Amide Complex // Inorg. Chem. – 1997. – V. 36 (10), – P. 2191-2194.
10. Carlo Floriani, Sandro Gambarotta, Angiola Chiesi-Villa, Carlo Guastini Reaction of elemental sulphur with bis(pentamethylcyclopentadienyl)vanadium derivatives: disulphido

- and  $\mu$ -sulphido complexes. Crystal structures of  $[V(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{S}_2)]$  and  $[V_2(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2(\mu\text{-S})_2]$  // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1987. – N 9, – P. 2099-2103.
11. Muller A., Krickemeyer E., Sprafke A., Schladerbeck N. H., Bogge H. Structural chemistry of mononuclear and polynuclear Ti (IV), V (IV), Cu(I) and Au(I) complexes with sulfur-containing ligands – formation of  $\text{S}_3\text{N}^-$  from  $\text{NH}_3$  and  $\text{S}_x^{2-}$  // Chimia – 1988. – V. 42, – P. 68-69.
  12. Omar M. Kekia, Arnold L. Rheingold Synthesis and molecular structure of  $[\text{Cp}'_2\text{V}(\mu\text{-S})_2\text{VCp}'_2](\mu\text{-O})$  // J. Organomet. Chem. – 1997. – V. 545-546, – P. 277-280.
  13. Max Herberhold, Matthias Schrepfermann, James Darkwa Cyclopentadienyl- and methylcyclopentadienyl-vanadium complexes containing chalcogen bridges: dechalcogenation to pseudocubane clusters // J. Organomet. Chem. – 1992. – V. 430, – P. 61-77.
  14. C. Mark Bolinger, Thomas B. Rauchfuss, Arnold L. Rheingold Structure of  $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{V}_2\text{S}_5$  and its acetylene addition reaction // Organometallics – 1982. – V 1 (11), – P. 1551–1553.
  15. Darkwa, J., Giolando D. M., Murphy C. J., Rauchfuss T. B. Bis( $\eta^5$ -Methylcyclopentadienyl)Titanium Pentasulfide, Bis( $\mu$ -Methylcyclopentadienyl)-Divanadium Pentasulfide, and Bis( $\mu_5$ -Methylcyclopentadienyl)Divanadium Tetrasulfide // Inorg. Synth. – 1990, – V. 27, – P. 51
  16. C. Mark Bolinger , Thomas B. Rauchfuss , Scott R. Wilson Synthesis of organovanadium sulfide cluster compounds via bis(methylcyclopentadienyl)divanadium tetrasulfide // J. Am. Chem. Soc. – 1982. – V. 104 (25), – P. 7313-7314.
  17. C. Mark Bolinger , Thomas B. Rauchfuss , Arnold L. Rheingold Synthesis and structures of the vanadium sulfide cluster compounds  $(\text{iso-PrC}_5\text{H}_4)_2\text{V}_2\text{S}_4$  and  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2\text{S}_2[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2]$ : the influence of  $\pi$ -bonding on the geometry of the  $\mu$ -disulfido ligand // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – V. 105 (20), – P. 6321-6323.
  18. Shubhankar Kumar Bose, K. Geetharani, V. Ramkumar, Babu Varghese, Sundargopal Ghosh Chemistry of Vanadaboranes: Synthesis, Structures, and Characterization of Organovanadium Sulfide Clusters with Disulfido Linkage // Inorg. Chem. – 2010. – V. 49(6), – P. 2881–2888.

19. Shubhankar Kumar Bose, Shaikh M. Mobin, Sundargopal Ghosh Metallaheteroborane clusters of group 5 transition metals derived from dichalcogenide ligands // J. Organomet. Chem. – 2011. – V. 696, N 20, – P. 3121-3126.
20. Dipak Kumar Roy, Shubhankar Kumar Bose, K. Geetharani, Kiran Kumar Varma Chakrahari, Shaikh M. Mobin, Sundargopal Ghosh Synthesis and Structural Characterization of New Divanada- and Diniobaboranes Containing Chalcogen Atoms // Chem. Eur. J. – 2012. – V.12, N.32, – P. 9983-9991.
21. Pritam Shankhari, Dipak Kumar Roy, K. Geetharania, R.S. Anjua, Babu Varghese, Sundargopal Ghosh Synthesis and structural characterization of group 5 dimetallaheteroboranes // J. Organomet. Chem. – 2013. – V. 747, – P. 249-253.
22. Thomas B. Rauchfuss, Timothy D. Weatherill, Scott R. Wilson, Jeffery P. Zebrowski Stepwise assembly of heterometallic  $M_4S_4$  clusters. The structure of bis[(methylcyclopentadienyl)vanadium] bis(nitrosyliron) sulfide  $[(MeCp)_2V_2Fe_2(NO)_2S_4]$ , a 58e cubane // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – V. 105 (21), – P. 6508-6510.
23. C. Mark Bolinger, Timothy D. Weatherill, Thomas B. Rauchfuss, Arnold L. Rheingold, Cynthia S. Day, Scott R. Wilson  $(CH_3C_5H_4)_2V_2S_4$  as an organometallic ligand: preparation of iron, cobalt, nickel, and iridium derivatives and structures of a  $V_4Ni$  cluster and three  $V_2Fe$  clusters // Inorg. Chem. – 1986. – V. 25 (5), – P. 634-643.
24. Max Herberhold, Markus Kuhnlein Darstellung und struktur von pentamethylcyclopentadienyl-oxo-pentasulfido-vanadium,  $Cp^*VO(S_5)$  // J. Organomet. Chem. – 1988. – V. 349, – P. 131-141.
25. Max Herberhold, Markus Kuhnlein, Matthias Schrepfermann Zweikernige Pentamethylcyclopentadienyl-Vanadium-Komplexe mit unterschiedlichen Chalkogenen im Brückensystem.  $^{51}V$  NMR-Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen und Röntgenstrukturanalyse von  $Cp_2^*V_2Se_2S_2$  und  $Cp_2V_2Se_3O$  // J. Organomet. Chem. – 1990. – V. 398, – P. 259-274.
26. Chung Nin Chau, Robert W. M. Wardle, James A. Ibers Soluble metal selenides. Synthesis and structure of the tridecaselenidodivanadate anion,  $V_2Se_{13}^{2-}$  // Inorg. Chem. – 1987. – V. 26 (17), – P. 2740-2741.
27. F. Preuss, M. Billen, F. Tabellion, G. Wolmershäuser Darstellung und Kristallstruktur eines Ditelluridovanadium(IV)-Komplexes:  $[(\mu-\eta^1-Te_2)(\mu-N^tBu)_2V_2Cp_2]$  // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2000. – V. 626, N. 12, – P. 2446-2448.

28. Martin Billen, Gabriele Hornung, Gotthelf Wolmershäuser, Fritz Preuss  
Bis(trimethylphosphan)- $\eta^5$ -cyclopentadienyl- tert- butylimidovanadium(III): Reaktionen mit Schwefel, Selen, Tellur und Iod // Z. Naturforsch. (B) – 2003. – V. 58, – P. 237-245.
29. Harald Schäfer, Wilhelm Beckmann Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. LIV. Sulfid- und Selenidhalogenide des Niobs // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1966. – V. 347, N. 5-6, – P. 225-230.
30. Hans Georg v. Schnering, Wilhelm Beckmann Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. LV. Die Kristallstruktur von  $\text{NbS}_2\text{Cl}_2$  // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1966. – V. 347, N. 5-6, – P. 231-239.
31. J. Rijnsdorp, G.J. de Lange, G.A. Wiegers Preparation, structures, and properties of niobium chalcogenide halides,  $\text{NbX}_2\text{Y}_2$  (X = S, Se; Y = Cl, Br, I) // J. Solid State Chem. – 1979. – V. 30, N. 3, – P. 365-373.
32. Мищенко А.В., Федоров В.Е., Колесов Б.А., Федотов, М.А. Синтез и свойства биядерных халькороданидных комплексов ниобия // Коорд. химия. – 1989. – N. 15 - С. 200-204.
33. Maxim Sokolov , Alexandr Virovets , Vladimir Nadolinnyi , Kaspar Hegetschweiler , Vladimir Fedin , Nina Podberezskaya , Vladimir Fedorov  $\text{Nb}_2\text{S}_4^{4+}$  Complexes with 1,1-Dithioacid Ligands // Inorg. Chem. – 1994. – V. 33 (16), – P. 3503-3509.
34. Maxim N. Sokolov, Rita Hernandez-Molina, Mark R. J. Elsegood, Sarah L. Heath, William Clegg, A. Geoffrey Sykes Preparation, structure and reactivity of the di- $\mu$ -disulfido  $\text{Nb}^{\text{IV}}_2$  aqua ion  $[\text{Nb}_2(\mu\text{-S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ , the structure of  $[\text{Nb}_2(\mu\text{-S}_2)_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ , and properties of the related  $(\mu\text{-S})_2$  aqua ion // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1997. – V. 12, – P. 2059-2066.
35. Соколов М.Н., Федоров В.Е., Ткачев С.В., Федин В.П. Синтез биядерных соединений ниобия, содержащих фрагмент  $\text{Nb}_2\text{Se}_4$  // Журн. неорганической химии. - 1996. – Т. 41. С. 1124 - 1127.
36. Maxim Sokolov, Hideo Imoto, Taro Saito, Vladimir Fedorov Synthesis and Crystal Structures of  $\text{Cs}_5\text{Nb}_2\text{S}_4\text{X}^{9-}$  Double Salts Containing New Cluster Anions  $[\text{Nb}_2(\mu\text{-S}_2)_2\text{X}_8]^{4-}$  (X=Cl, Br) // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1999. – V. 625, N. 6, – P. 989-993.
37. Соколов М.Н., Герасько О.А., Имото Х., Сайто Т., Федоров В.Е. Новые комплексы  $\text{Nb}_2\text{S}_4^{4+}$  с O, O' и O, N – хелатирующими лигандами. Кристаллическая структура  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_4]\cdot\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  // Коорд. химия. – 2000. – Т. 26, – С. 361 - 367.

38. M. Sokolov, O. Gerasko, A. Virovets, V. Fedorov, KI. Hegetschweiler Synthesis of a new series of Nb(IV)  $\beta$ -diketonates with the  $\text{Nb}_2\text{S}_4^{4+}$  core: crystal structure of  $\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$  // Inorg. Chim. Acta – 1997. – V. 271, N. 1-2, – P. 222-227.
39. Sokolov M., Gerasko O., Majara A., Semyannikov P., Grankin V., Belaya S., Igumenov I.K. // Electrochem. Soc. Proc. – 1997. – V. 97-25, – P. 836-843.
40. Sokolov M., Imoto H., Saito T. Preparation and structure of  $\text{K}_2[\text{Nb}_2\text{O}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{nta})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – a complex of Nb(V) with a novel anti- $\{\text{Nb}_2\text{O}_2(\mu\text{-OH})_2\}^{4+}$  core // Inorg. Chem. Comm. – 2000. – V. 3, – P. 96 -98.
41. Xue F. Yan, Bronwyn L. Fox, Edward R. T. Tiekink and Charles G. Young Synthesis and crystal structure of tris(diethyldithiocarbamato-S,S')(disulfido-S,S')niobium(V) // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1994. – N. 12, – P. 1765-1767.
42. Y. Yang, L. Huang, Q. Liu, B. Kang Structure of a binuclear disulfido-vanadium complex,  $[\text{V}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-S}_2)_2(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$  // Acta Cryst. – 1991. – V. C47, – P. 2085-2087.
43. Charles G. Young, Teresa O. Kocaba, Xue F. Yan, Edward R. T. Tiekink, Liwen Wei, Henry H. Murray III, Catherine L. Coyle, Edward I. Stiefel Bridging Disulfido Complexes of Molybdenum and Tungsten Formed by Reductive Sulfurization of Oxo-Molybdenum(VI) Complexes and Reductive Desulfurization of Thio(disulfido)-Tungsten(VI) Complexes // Inorg. Chem. – 1994. – V. 33(26), – P. 6252-6260.
44. Maxim Sokolov, Alexandr Virovets, Oliver Oeckler, Arndt Simon, Vladimir Fedorov Syntheses and X-ray structures of a series of  $\text{V}_2\text{S}_4(\text{RCS}_2)_4$  (R=alkoxy, dialkylamino) complexes Inorg. Chim. Acta – 2001. – V. 331, N. 1, – P. 25-30.
45. Maxim Sokolov, Hideo Imoto, Taro Saito Ligand transfer between hard and soft metal centres. Synthesis and X-ray characterisation of a new trinuclear Pd(II) dithiocarbamate  $\text{Pd}_3(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4\text{Cl}_2$  // Inorg. Chem. Comm. – 1999. – V. 2, N. 9, – P. 422-423.
46. Гушин, А.Л. Халькогенидные кластеры Nb, Mo и W: механохимический синтез, строение и свойства: Дипломная работа/ А.Л. Гушин. Новосибирский. гос. ун-т. Новосибирск., 2004. – 57 с.
47. M. Kakeya, T. Fujihara, A. Nagasawa Di- $\mu$ -chloro- $\mu$ -(dimethyl sulfide)-bis-[dichloro-(dimethyl sulfide)niobium(III)] // Acta Cryst. – 2006. – V. E62, – P. m553-m554.

48. E. T. Maas Jr., R. E. McCarley Synthesis and characterization of new metal-metal bonded species. I. Derivatives of niobium(III) // *Inorg. Chem.* – 1973. – V. 12(5), – P. 1096-1101.
49. Masatoshi Matsuura, Takashi Fujihara, Masaki Kakeya, Tomoaki Sugaya, Akira Nagasawa Dinuclear niobium(III) and tantalum(III) complexes with thioether and selenoether ligands [ $\{M^{III}X_2(L)\}_2(\mu-X)_2(\mu-L)$ ] ( $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br$ ;  $L = R_2S, R_2Se$ ): Syntheses, structures, and the optimal conditions and the mechanism of the catalysis for regioselective cyclotrimerization of alkynes // *J. Organomet. Chem.* – 2013. – V.745-746, – P. 288-298.
50. Masaki Kakeya , Takashi Fujihara , Takashi Kasaya , Akira Nagasawa Dinuclear Niobium(III) Complexes [ $\{NbCl_2(L)\}_2(\mu-Cl)_2(\mu-L)$ ] ( $L =$  tetrahydrothiophene, dimethyl sulfide): Preparation, Molecular Structures, and the Catalytic Activity for the Regioselective Cyclotrimerization of Alkynes // *Organometallics* – 2006. – V. 25(17), – P. 4131-4137.
51. F. Albert Cotton, Xuejun Feng, Philipp Guetlich, Thomas Kohlhaas, Jian Lu, Maoyu Shang Preparations, Structures, Electronic Structures, and Magnetic Properties of Face-Sharing Bioctahedral Niobium(III) and Tantalum(III) Compounds // *Inorg. Chem.* – 1994. – V. 33(14), – P. 3055-3063.
52. F. Albert Cotton, Michael P. Diebold, Marek Matusz, Wieslaw J. Roth A dinuclear, metal-metal bonded, carboxylato-bridged niobium(III) complex // *Inorg. Chim. Acta* – 1985. – V. 112, N. 2, – P. 147-152.
53. F. Albert Cotton , M. P. Diebold , Wieslaw J. Roth Synthesis and characterization of niobium(II) and tantalum(II) compounds containing triple M-M bonds // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109(18), – P. 5506-5514.
54. E. Babaian-Kibala, F. A. Cotton, M. Shang Structures of  $[Nb_2Cl_6(C_4H_8S)(PEt_3)_2]$ ,  $[Nb_2Cl_6(C_4H_8S)(C_4H_8O)_2]$  and  $[Ta_2Cl_6(C_4H_8S)(PMe_3)_2]$  // *Acta Cryst.* – 1991. – V. C47, – P. 1617-1621.
55. F. Albert Cotton, Maoyu Shang A new type of face-sharing bioctahedral triply bonded diniobium cluster  $(PyH)[Nb_2(\mu-Cl)_2(\mu-THT)Cl_3(Py)_3](THF)(C_6H_6)_{0.5}$ , made by a designed synthesis // *Inorg. Chim. Acta* – 1994. – V. 227, N. 2, – P. 191-196.
56. F. A. Cotton, S. A. Duraj, W. J. Roth Structure of di- $\mu$ -chloro-tetrachlorobis(tetrahydrofuran)- $[\mu-(dimethyl\ sulfide)]$ -diniobium(Nb-Nb),

- [Nb<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>S)], and di-μ-chloro-tetrachlorobis(tetrahydrofuran)-[μ-(dimethyl sulfide)]-ditantalum(Ta-Ta), [Ta<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>S)] // *Acta Cryst.* – 1985. – V. C41, – P. 878-881.
57. Jo Ann M. Canich, F. Albert Cotton Structural and theoretical considerations in tantalum and niobium M<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(SMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> and M<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(dto)<sub>2</sub> complexes // *Inorg. Chem.* – 1987. – V. 26(21), – P. 3473-3478.
58. Elizabeth Babaian-Kibala , F. Albert Cotton , Piotr A. Kibala A new bis(μ-sulfido) ditantalum(IV) edge-sharing bioctahedral molecule and a reassessment of some earlier "bis(μ-chloro)" molecules // *Inorg. Chem.* – 1990. – V. 29(20), – P. 4002-4005.
59. M. Matsuura, T. Fujihara, A. Nagasawa, S. W. Ng Di-μ-chlorido-μ-(dimethyl sulfide)-bis-{dichlorido[(dimethyl selenide-κSe)(dimethyl sulfide-κS)(0.65/0.35)]niobium(III)}(Nb-Nb) // *Acta Cryst.* – 2012. – V. E68, – P. m1166.
60. F. Albert Cotton, John H. Matonie, Carlos A. Murillo A double-bonded niobium(III) compound with a formamidinate core: Nb<sub>2</sub>(μ-SMe)<sub>2</sub>(μ-DTolF)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-DTolF)<sub>2</sub>·2 toluene, DTolF= di-p-tolylformamidinate // *J.Cluster Sci.* – 1996. – V. 7, – P. 655.
61. F. Albert Cotton , Stan A. Duraj , Wieslaw J. Roth A new double bond metathesis reaction: conversion of an niobium:niobium and an nitrogen:nitrogen bond into two niobium:nitrogen bonds // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – V. 106(17), – P. 4749-4751.
62. Michael G. B. Drew, David A. Rice, David M. Williams The reactions of tetrahydrothiophene (tht) with tribromosulphidoniobium(V) and trichlorosulphidoniobium(V) and the crystal structures of three of the products Nb<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>S<sub>3</sub>·4tht, Nb<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>S<sub>3</sub>·4tht, and NbBr<sub>3</sub>S·2tht // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1983. – N. 10, – P. 2251-2256.
63. Michael G. B. Drew, David A. Rice, David M. Williams Niobium(IV) sulphidohalides: preparation of Nb<sub>2</sub>X<sub>4</sub>S<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>X<sub>4</sub>S<sub>3</sub>·nL [X = Br or Cl; n= 4, L = NCMe, SMe<sub>2</sub>, or tetrahydrothiophene (tht); n= 2, L = PhSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SPh]. Crystal and molecular structure of Nb<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>S<sub>2</sub>·4tht // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1985. – N. 3, – P. 417-421.
64. A. John Benton, Michael G. B. Drew, Richard J. Hobson, David A. Rice Preparation, properties, and crystal and molecular structures of the cyanomethane adducts of niobium(IV) chloride and di-μ-sulphido-bis[dichloroniobium(IV)] // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1981. – N. 6, – P. 1304-1309.

65. M. Yoon, V. Young Jnr, G. J. Miller A Bioctahedral Nb<sup>IV</sup> Cluster with Bridging Sulfides: [Nb<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(thf)<sub>4</sub>] // Acta Cryst. – 1997. – V. C53, – P. 1041-1043.
66. Elizabeth Babaian-Kibala, F. Albert Cotton New sulfido-bridged diniobium(IV) and ditantalum(IV) complexes and a related tetranuclear tantalum(IV) compound // Inorg. Chim. Acta – 1991. – V. 182, N. 1, – P. 77-82.
67. Wolfgang A. Herrmann, Helmut Biersack Metallcarbonyl-synthesen: VIII. Carbonylniob-komplexe mit schwefel-brücken // J. Organomet. Chem. – 1981. – V. 206, N. 3, – P. C33-C37.
68. Frank Bottomley, Paul D. Boyle, Selami Karslioglu, Robert C. Thompson Organometallic oxides: reduction of (pentamethylcyclopentadienyl)niobium(V) and -tantalum(V) oxo complexes // Organometallics – 1993. – V. 12(10), – P. 4090-4096.
69. H. S. Terrence, N. A. Phéllip Fermeture de Nb<sub>2</sub> Avec de Réduction à Température basse // Can. J. Chem. – 2000. – V. 78(8), – P. 1128-1142.
70. Gen-etsu Matsubayashi, Kazuhiro Natsuaki, Motohiro Nakano, Hatue Tamura, Ryuichi Arakawa Crystal structure of [NBu<sup>n</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Nb(C<sub>3</sub>S<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Nb(C<sub>3</sub>S<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (C<sub>3</sub>S<sub>5</sub><sup>2-</sup>=4,5-disulfanyl-1,3-dithiole-2-thionate) and dissociation behavior in solution // Inorg. Chim. Acta – 1996. – V. 262, N. 1, – P. 103-107.
71. Sang Man Koo, R. Bergero, A. Salifoglou, D. Coucouvanis First examples of six-coordinate niobium and tantalum homoleptic complexes with monodentate arenethiolate ligands. Synthesis and structural characterization of [Ph<sub>4</sub>P]<sub>2</sub>[Nb(SPh)<sub>6</sub>], Na(THF)<sub>3</sub>Nb(SPh-pMe)<sub>6</sub>, [(15-crown-5)Na][Ta(SPh)<sub>6</sub>], and Nb<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-SPh)<sub>4</sub>(SPh)<sub>4</sub>(SPh)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub> // Inorg. Chem. – 1990. – V. 29(24), – P. 4844-4846.
72. Kazuyuki Tatsumi, Yoitsu Sekiguchi, Michio Sebata, Akira Nakamura, Roger E. Cramer, Thomas Chung Self-Reduction of [Ph<sub>4</sub>P][Nb(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>] with Formation of a Nb<sub>2</sub><sup>IV</sup> Complex // Angew. Chem. Int. Ed. – 1989. – V. 28, N. 1, – P. 98-100.
73. Kazuyuki Tatsumi, Yoitsu Sekiguchi, Akira Nakamura, Roger E. Cramer, John J. Rupp Cleavage of a carbon-sulfur bond in [Nb(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> leading to formation of a sulfide and tpdt ligand in [NbS(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)]<sup>-</sup> // J. Am. Chem. Soc. – 1986. – V. 108 (6), – P. 1358-1359.
74. A. Meerschaut Niobium selenide trichloride, NbSeCl<sub>3</sub> // Acta Cryst. – 2006. – V. E62, – P. i131-i132.

75. Hugo Friedrich Franzen, Wolfgang Hönle, Hans-Georg v. Schnering  $\text{Nb}_2\text{Y}_2\text{X}_6$ , a Novel Type of  $\text{Nb}^{\text{IV}}$  Compounds with Cross-linked  $\text{Nb}_2$  and  $\text{Y}_2$  Dumbbells ( $\text{Y} = \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1983. – V. 497, N. 2, – P. 13-20.
76. Michael G. B. Drew, David A. Rice, David M. Williams Studies of niobium selenido-halides: crystal structure of  $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{Se}_2)_2(\text{SMe}_2)_4]$  // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1984. – N. 6, – P. 1087-1090.
77. M. G. B. Drew, D. A. Rice, D. M. Williams Bis( $\mu$ -diselenido- $\mu$ -Se, $\mu$ -Se')-bis[dichlorobis(tetrahydrothiophene)niobium(IV)]( $\text{Nb-Nb}$ ),  $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4\text{Se}_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{S})_4]$  // *Acta Cryst.* – 1984. – V. C40, – P. 1547-1549.
78. Ulrike Müller, Anna Isaeva, Michael Ruck Ionothermal Synthesis, Crystal Structure, and Chemical Bonding of the Niobium(IV) Complex  $\text{Nb}_2(\text{Se}_2)_2(\text{AlCl}_4)_4$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2014. – V. 640, N. 8-9, – P. 1564-1567.
79. Maxim Sokolov, Hideo Imoto, Taro Saito, Vladimir Fedorov Substitution of bridging  $\text{S}_2$  ligands in the  $[\text{Nb}_2(\mu\text{-S}_2)_2]^{4+}$  core: a simple route to  $[\text{Nb}_2(\text{Se}_2)_2]^{4+}$ ,  $[\text{Nb}_2(\text{S})(\text{Te}_2)]^{4+}$  and  $[\text{Nb}_2(\text{S})_2]^{4+}$  // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1999. – N. 1, – P. 85-90.
80. A. John Benton, Michael G. B. Drew, David A. Rice Redox chemistry of niobium chalcogenide halides: a mixed valency  $\text{Nb}^{\text{III}}/\text{Nb}^{\text{IV}}$  tetramer. Preparation and crystal structure of a ( $\mu$ -diselenido- $\mu$ -selenido)-tetranioibium complex,  $\text{Nb}_4\text{Br}_{10}\text{Se}_3(\text{NCMe})_4$  // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1981. N. 23, – P. 1241-1242.
81. J. L. Templeton, R. E. McCarley Synthesis and characterization of new metal-metal bonded species. 3. Dimeric tantalum(III) halide adducts with tetrahydrothiophene. Characterization of structure-bonding features through NQR spectroscopy // *Inorg. Chem.* – 1978. – V. 17(8), – P. 2293-2299.
82. F. Albert. Cotton , Robert C. Najjar Binuclear chloro complexes of tantalum(III) with tantalum-tantalum double bonds // *Inorg. Chem.* – 1981. – V. 20(8), – P. 2716-2719.
83. F. Albert Cotton, Michael P. Diebold, Stan A. Duraj, Wieslaw J. Roth A binuclear tantalum(III) complex with a bridging carboxylato ligand // *Polyhedron* – 1985. – V. 4, N. 8, – P. 1479-1484.
84. F. Albert Cotton, Larry R. Falvello, Robert C. Najjar Hexachloro(dimethylsulfied)bis (hexamethyltriaminoposphine)ditantalum-(Ta=Ta),  $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]\text{Cl}_2\text{Ta}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-Me}_2\text{S})\text{TaCl}_2[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]$ : Preparation and structure // *Inorg. Chim. Acta* – 1982. – V. 63, – P. 107-111.

85. P. F. Gilletti, V. G. Young, T. M. Brown Synthesis and structure of a tetrameric tantalum(III) compound // *Inorg. Chem.* – 1989. – V. 28(21), – P. 4034-4036.
86. F. Albert Cotton, Wieslaw J. Roth An unusual ditantalum (Ta:Ta) compound with a bridging oxo ligand // *Inorg. Chem.* – 1983. – V. 22(6), – P. 868-870.
87. F. Albert Cotton, Michael P. Diebold, Wieslaw J. Roth Oxo-bridged Ta(+3) dimers,  $(\text{TaCl}_2\text{L}_2)_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-SR}_2)$ , revisited. Structural differences between isoelectronic  $\mu\text{-O}$  and  $\mu\text{-OH}$  complexes // *Inorg. Chim. Acta* – 1988. – V. 149, N. 1, – P. 105-110.
88. Michel Etienne, Jean-Cyrille Hierso, Paul J. Daff, Bruno Donnadieu, Françoise Dahan Mono and dinuclear hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato tantalum complexes // *Polyhedron* – 2004. – V.23, N. 2-3, – P. 379-383.
89. Jo Ann M. Canich, F. Albert Cotton The reactivity of  $\text{M}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-SMe}_2)\text{Cl}_4(\text{SMe}_2)_2$ : formation of  $\text{Ta}_2(\mu\text{-SEt})_2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_4(\text{SMe}_2)_2$  and  $\text{NbCl}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  // *Inorg. Chim. Acta* – 1989. – V. 159, N. 2, – P. 163-168.
90. Gordon C. Campbell, Jo Ann M. Canich, F. Albert Cotton, Stan A. Duraj, James F. Haw Oxidative addition of diphenyl disulfide across a tantalum-tantalum double bond. Preparation and characterization of  $[\text{TaCl}_3(\text{Me}_2\text{S})]_2(\mu\text{-SPh})_2$  // *Inorg. Chem.* – 1986. – V. 25(3), – P. 287-290.
91. Jo Ann M. Canich, F. Albert Cotton, Stan A. Duraj, Wieslaw J. Roth The preparation of  $\text{Ta}_2\text{Cl}_6(\text{PhN})_2(\text{Me}_2\text{S})_2$  by reaction of  $\text{Ta}_2\text{Cl}_6(\text{Me}_2\text{S})_3$  with  $\text{PhNNPh}$ : Crystal structure of the product // *Polyhedron* – 1986. – V. 5, N. 3, – P. 895-898.
92. F. Albert Cotton, William T. Hall Reactions of tantalum(III) with alkynes and nitriles // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – V. 101(17), – P. 5094-5095.
93. E.J.M. De Boer, J.H. Teuben Dimerization of organic cyanides ligated to  $\text{di-}\eta^5\text{-cyclopentadienylaryl-titanium(III)}$  // *J. Organomet. Chem.* – 1978. – V. 153, N. 1, – P. 53-57.
94. F. Albert. Cotton , Michael P. Diebold , Wieslaw J. Roth Synthesis and characterization of a confacial bioctahedral tantalum(II) dimer with a formal triple metal-metal bond // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108(12), – P. 3538-3539.
95. Uwe Winkler, Masood A. Khan, Kenneth M. Nicholas Atom addition and insertion reactions of  $(\text{MeCp})_2\text{Ta(H)CO}$  with sulfur, tellurium, carbonyl sulfide and carbon disulfide // *Inorg. Chem. Comm.* – 1998. – V. 1, N. 8, – P. 317-319.
96. Michael D. Fryzuk, David H. McConville Binuclear polyhydrides of tantalum. Reductive desulfurization of a bridging thioether ligand and formation of a  $\text{Ta}_2(\mu\text{-S})$  unit. X-

- ray crystal structure of bis[bis(diisopropylphosphino)propane]dichlorodi- $\mu$ -hydridodihydrido- $\mu$ -sulfidoditantalum // *Inorg. Chem.* – 1989. – V. 28(9), – P. 1613-1614.
97. Michael D. Fryzuk, Samuel A. Johnson, Brian O. Patrick, Alberto Albinati, Sax A. Mason, Thomas F. Koetzle New Mode of Coordination for the Dinitrogen Ligand: Formation, Bonding, and Reactivity of a Tantalum Complex with a Bridging N<sub>2</sub> Unit That Is Both Side-On and End-On // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123(17), – P. 3960-3973.
98. Joachim Ballmann, Alyssa Yeo, Bruce A. MacKay, Sabine van Rijt, Brian O. Patrick, Michael D. Fryzuk Complete disassembly of carbon disulfide by a ditantalum complex // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46, – P. 8794-8796.
99. Norman S. Dean, Kirsten Folting, Emil Lobkovsky, George Christou Novel V<sup>III</sup> Complexes with a Central [V<sub>3</sub>( $\mu_3$ -S)-( $\mu$ -S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> or [V<sub>2</sub>( $\mu$ -O)( $\mu$ -SPh)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> Unit // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1993. – V. 32, N. 4, – P. 594-596.
100. Yang Yu, Liu Qiutian, Wu Daxu The first triangular V<sub>3</sub>S<sub>7</sub><sup>2+</sup> complex. Synthesis and structure of (Et<sub>4</sub>N)[V<sub>3</sub>S<sub>7</sub>(Me<sub>2</sub>dtc)<sub>3</sub>] $\cdot$ CH<sub>3</sub>CN // *Inorg. Chim. Acta* – 1993. – V. 208, N. 1, – P. 85-89.
101. Hongping Zhu, Qiutian Liu, Yuheng Deng, Tingbin Wen, Changneng Chen, Daxu Wu Trinuclear vanadium dialkyldithiocarbamate complexes. Synthesis, structure and spectroscopic characterization of [Et<sub>4</sub>N][V<sub>3</sub>( $\mu_3$ -S)( $\eta^2$ - $\mu$ -S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et<sub>2</sub>dtc)<sub>3</sub>]  $\cdot$  2CH<sub>3</sub>CN // *Inorg. Chim. Acta* – 1999. – V. 286, N. 1, – P. 7-13.
102. Fan Lin, Roy L. Beddoes, David Collison, C. David Garner, Frank E. Mabbs Synthesis and structure of [V<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>: a trinuclear vanadium cluster with bridging vanadyl groups // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1993. – N. 6, – P. 496-497.
103. F. Albert Cotton, Michael P. Diebold, Rosa Llusar, Wieslaw J. Roth New chemistry of oxo trinuclear, metal–metal bonded niobium compounds // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1986. – N. 16, – P. 1276-1278.
104. Hiroyuki Kawaguchi, Kazuyuki Tatsumi Synthesis of (Pentamethylcyclopentadienyl) tantalum Sulfido Complexes via C–S Bond Cleavage of Triphenylmethanethiolate and Formation of a Novel Trithioborato Ligand // *Organometallics* – 1997. – V. 16(3), – P. 307-309.
105. Hongping Zhu, Qiutian Liu, , Changneng Chen, Daxu Wu V<sub>4</sub>S<sub>4</sub> cubane-like cluster: synthesis, structure and properties of (Et<sub>4</sub>N)[V<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>dtc)<sub>6</sub>] // *Inorg. Chim. Acta* – 2000. – V. 306, N. 2, – P. 131-136.

106. A.A. Pasynskii, I.L. Eremenko, A.S. Katugin, G.Sh. Gasanov, E.A. Turchanova, O.G. Ellert, Yu.T. Struchkov, V.E. Shklover, N.T. Berberova, A.G. Sogomonova, O.Yu. Okhlobystin The effect of electron deficit on the geometry of sulphide bridged methylcyclopentadienylmetal tetrahedra. Synthesis, physicochemical characteristics, and molecular structures of  $\text{Cp}'_3\text{Cr}_3(\mu_3\text{-S})_4\text{Co}(\text{CO})$ ,  $\text{Cp}'_4\text{Cr}_4(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-S})^{3+}\text{ZnCl}_3\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^-$ , and  $\text{Cp}'_4\text{V}_4\text{S}_4$  ( $\text{Cp}' = \pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ) // J. Organomet. Chem. – 1988. – V. 344, N. 2, – P. 295-213.
107. Stan A. Duraj, Maria T. Andras, Boris Rihter Reactivity of dithioacetic acid toward vanadocene: Crystal structure of the  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{V}_4(\mu_3\text{-S})_4]$  cluster // Polyhedron – 1989. – V. 8, N. 23, – P. 2763-2767.
108. Cathryn E. Davies, Jennifer C. Green, Nikolas Kaltsoyannis, Michael A. MacDonald, Jingui Qin, Thomas B. Rauchfuss, Catherine M. Redfern, Graham H. Stringer, Mark G. Woolhouse Electronic structure of metal chalcogen cubane clusters: photoelectron spectroscopic, electrochemical, and theoretical studies of  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{TiS}]_4$ ,  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{VS}]_4$ ,  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CrO}]_4$ ,  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{CrO}]_4$ ,  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{CrS}]_4$ ,  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{CrSe}]_4$ ,  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{-iso-Pr})\text{MoS}]_4$ , and  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{-iso-Pr})\text{MoSe}]_4$  // Inorg. Chem. – 1992. – V. 31(18), – P. 3779-3791.
109. C. Mark. Bolinger, James. Darkwa, Gordon. Gammie, Steven D. Gammon, Joseph W. Lyding, Thomas B. Rauchfuss, Scott R. Wilson Synthesis, structure, and electrical properties of  $[(\text{MeCp})_5\text{V}_5\text{S}_6][(\text{TCNQ})_2]$  // Organometallics – 1986. – V. 5(11), – P. 2386-2388.
110. James. Darkwa, John R. Lockemeyer, Peter D. W. Boyd, Thomas B. Rauchfuss, Arnold L. Rheingold Synthetic, structural, and theoretical studies on the electron-deficient cubanes  $(\text{RC}_5\text{H}_4)_4\text{Ti}_4\text{S}_4$ ,  $(\text{RC}_5\text{H}_4)_4\text{V}_4\text{S}_4$ , and  $[(\text{RC}_5\text{H}_4)_4\text{V}_4\text{S}_4]^+$ . // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – V. 110(1), – P. 141-149.
111. Eremenko I.L.; Pasynskii A.A.; Katugin A.S.; Ellert O.G.; Shklover V.E.; Struchkov Yu.T. Синтез и молекулярная структура электронодефицитного парамагнитного кластера  $\text{Cp}'_4\text{V}_4\text{S}_4$  // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1984. С. 1669-1670.
112. Joanna K. Money, John C. Huffman, George Christou Preparation and structure of  $(\text{NEt}_4)_2[\text{V}_4\text{S}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_6]$  and its structural and electronic relationship to the  $\text{Li}_x\text{VS}_2$  phases // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – V.109(7), – P. 2210-2211.

113. Jeffrey L. Seela, John C. Huffman, George Christou The first example of a niobium–sulphide–thiolate cluster: metal–metal bonding and  $\mu_4$ -sulphide groups in tetranuclear  $[\text{Nb}_4\text{S}_2(\text{SPH})_{12}]^{4-}$  // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1987. – N. 16, – P. 1258-1260.
114. Elizabeth Babaian-Kibala, F. Albert Cotton, Piotr A. Kibala Square, sulphur-bicapped tetraniohium cluster compounds // Polyhedron – 1990. – V. 9, N. 14, – P. 1689-1694.
115. I.L. Eremenko, A.S. Katugin, A.A. Pasynskii, Yu.T. Struchkov, V.E. Shklover Synthesis and molecular structure of the dimagnetic trigonal-bipyrimidal cluster  $(\pi\text{-MeC}_5\text{H}_4)_5\text{V}_5(\mu_3\text{-S})_6$  // J. Organomet. Chem. – 1988. – V. 345, N. 1-2, – P. 79-86.
116. Bee-Lean Ooi, Inger Sørensen, Maxim N. Sokolov, Svetlana G. Kozlova, Søren B. Rasmussen, Loa C. Nielsen, Jonas Henriksen Preparation, Properties, and Reactivities of Unprecedented Oxo-Sulfido Nb(IV) Aqua Ions and Crystal Structure of  $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_6[\text{Nb}_5(\mu_3\text{-S})_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O})_2(\text{NCS})_{14}] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  // Inorg. Chem. – 2006. – V. 45(13), – P. 5008-5017.
117. D. Fenske, M. A. Grissinger, M. Loos, J. Magull Neue oktaedrische Metallcluster des Zr und V Die Kristallstrukturen von  $[\text{Cp}_6\text{Zr}_6\text{S}_9]$  und  $[\text{V}_6\text{Se}_8\text{O}(\text{PMe}_3)_6]$  // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1991. – V. 598, N. 1, – P. 121-128.
118. Jeffrey B. Bonanno, Thomas P. Henry, David R. Neithamer, Peter T. Wolczanski, Emil B. Lobkovsky Arylamine C–N Bond Oxidative Addition to  $(\text{silox})_3\text{Ta}$  ( $\text{silox} = \text{}^t\text{Bu}_3\text{SiO}$ ) // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – V. 118(21), – P. 5132-5133.
119. Mark M. Banaszak Holl, Peter T. Wolczanski, Gregory D. Van Duyne The ladder structure of  $[(\text{tert-BuCH}_2)_2\text{TaN}]_5 \cdot \text{NH}_3 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  and its relationship to cubic tantalum nitride // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – V. 112(22), – P. 7989-7994.
120. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Том 5 – М.: Мир, 1985. – 360 с.
121. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Tantal. Teil A, Lieferung 1. H-red. K. Swars. – Weinheim: Verlag Chemie, 1969. – 151 s.
122. P. J. H. Carnell, G. W. A. Fowles 825. Amine compounds of the transition elements. Part IV. The reaction of tantalum(V) chloride with some aliphatic amines // J. Chem. Soc. – 1959. – N. 0, – P. 4113-4118.
123. P.J.H Carnell, G.W.A Fowles The reaction of niobium(V) and tantalum(V) halides with aliphatic amines // J. Less-Common Met. – 1962. – V. 4, N. 1, – P. 40-45.

124. D. C. Bradley, I. M. Thomas Metallo-Organic Compounds Containing Metal-Nitrogen Bonds. Part III. Dialkylamino Compounds of Tantalum // *Can. J. Chem.* – 1962. – V. 40, – P. 1355-1360.
125. Xin-Hao Zhang, Shu-Jian Chen, Hu Cai, Hee-Jung Im, Tianniu Chen, Xianghua Yu, Xuetai Chen, Zhenyang Lin, Yun-Dong Wu, Zi-Ling Xue Unexpected Formation of (Dimethylaminomethylene)methylamide Complexes from the Reactions between Metal Chlorides and Lithium Dimethylamide // *Organometallics* – 2008. – V. 27(6), – P. 1338-1341.
126. Shih-Huang Huang, Xiaoping Wang, Vladimir Nesterov, David A. Hrovat, Michael B. Hall, Michael G. Richmond Allyl Ligand Reactivity in Tantalum(V) Compounds: Experimental and Computational Evidence for Allyl Transfer to the Formamidinate Ligand in *fac*-Ta(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(η<sup>1</sup>-allyl)[<sup>i</sup>PrNC(H)N<sup>i</sup>Pr] via a Metallo-Claisen Rearrangement // *Organometallics* – 2011. – V. 30(21), – P. 5832-5843.
127. Philippa R. Payne, Pierre Garcia, Patrick Eisenberger, Jacky C.-H. Yim, Laurel L. Schafer Tantalum Catalyzed Hydroaminoalkylation for the Synthesis of α- and β-Substituted N-Heterocycles // *Org. Lett.* – 2013. – V. 15(9), – P. 2182-2185.
128. D. C. Bradley, M. H. Gitlitz NN-Dialkyldithiocarbamates of transition-metals of Groups IV and V // *Chem. Commun. (London)* – 1965. – N. 13, – P. 289a-289a.
129. K. Jones, M. F. Lappert Aminostannanes, Stannylamines and Stannazanes // *Proc. Chem. Soc.* – 1962. – November, – P. 358-359.
130. G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick Crystal and molecular structure of the orthorhombic modification of NN-dimethyldithiocarbamatotrimethylstannane // *J. Chem. Soc. A.* – 1970. – N. 0, – P. 490-493.
131. J.N. Smith, T.M. Brown N,N-diethyldithiocarbamate complexes of niobium(IV), tantalum(V) and tungsten(IV) // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* – 1970. – V. 6, N. 4, – P. 441-443.
132. David F. Lewis, Robert C. Fay Preparation, characterization, and the crystal and molecular structure of two salts containing the eight-coordinate tetrakis(N,N-dimethyldithiocarbamato)tantalum(V) cation // *Inorg. Chem.* – 1976. – V. 15(9), – P. 2219-2225.
133. P. R. Heckley, D. G. Holah, D. Brown Reactions of Sodium N,N-Diethyldithiocarbamate with the Chlorides and Bromides of Niobium(V), Tantalum(V), and Protactinium(V) // *Can. J. Chem.* – 1971. – V. 49(8), – P. 1151-1160.

134. E. J. Peterson, R. B. Von Dreele, T. M. Brown Synthesis, characterization, and molecular structure of sulfidotris(N,N-diethyldithiocarbamato)tantalum(V) // *Inorg. Chem.* – 1978. – V. 17(6), – P. 1410-1415.
135. Michael G.B. Drew, David M. Williams, David A. Rice The crystal structure of disulphido-tris(N,N,-diethyl-dithiocarbamato)tantalum(V): A monomeric and eight co-ordinate species containing a novel tantalum-disulphide moiety // *Inorg. Chim. Acta* – 1984. – V. 89, N. 1, – P. L19-L20.
136. Michael G. B. Drew, David A. Rice, David M. Williams High-co-ordination-number compounds of niobium and tantalum: reactions of niobium and tantalum halides and sulphide-halides with sodium diethyldithiocarbamate. The crystal structures of  $[\text{Nb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]\text{Br}$ ,  $\text{Nb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3\text{S}$ , and  $\text{Ta}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3(\text{S}_2)$  // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1985. – N. 9, – P. 1821-1828.
137. Jonathan R. Dilworth, Richard A. Henderson, Adrian Hills, David L. Hughes, Colin Macdonald, Alan N. Stephens, David R. M. Walton The chemistry of niobium and tantalum dithiocarbamato-complexes. Part 1. Synthesis, structure, and protonation of dinitrogen-bridged complexes // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1990. – N. 3, – P. 1077-1085.
138. Ferdia P. O'Flaherty, Richard A. Henderson, David L. Hughes The chemistry of niobium and tantalum dithiocarbamato-complexes. Part 2. Trimethylhydrazido(1-)-complexes: the reactivity and X-ray crystal structure of  $[\text{Ta}(\text{NMeNMe}_2)(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]\text{Br} \cdot \text{CHCl}_3$  // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1990. – N. 3, – P. 1087-1091.
139. Au Ji Ru Son, Scott W. Schweiger, Matthew G. Thorn, John E. Moses, Phillip E. Fanwick, Ian P. Rothwell The isolation and chemistry of tantalum dimethylamides containing resolved 3,3'-disubstituted-1,1'-bi-2,2'-naphthoxide ligands // *Dalton Trans.* – 2003. – N. 8, – P. 1620-1627.
140. Andrei S. Batsanov, Andrei V. Churakov, Judith A. K. Howard, Andrew K. Hughes, Andrew L. Johnson, Andrew J. Kingsley, Ivan S. Neretin, Ken Wade Transition metal dicarbollide complexes: synthesis, molecular, crystal and electronic structures of  $[\text{M}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})(\text{NMe}_2)_3]$  ( $\text{M} = \text{Nb}$  or  $\text{Ta}$ ) and their insertion reactions with  $\text{CO}_2$  and  $\text{CS}_2$  // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1999. – N. 21, – P. 3867-3875.

141. F. Albert. Cotton, Piotr A. Kibala, Charla S. Miertschin Three new compounds containing  $M_3S_4$  ( $M$  = molybdenum, tungsten) cores prepared from  $M_3S_7X_4$  ( $M$  = Mo, W;  $X$  = Cl, Br) starting materials // *Inorg. Chem.* – 1991. – V. 30(3), – P. 548-553.
142. Gennadii V. Khvorykh, Andrei V. Shevelkov, Valerii A. Dolgikh, Boris A. Popovkin Niobium Thiobromide,  $Nb_3SBr_7$ , with Triangle  $Nb_3$  Cluster: Structure and Bonding // *J. Solid State Chem.* – 1995. – V. 120, N. 2, – P. 311-315.
143. Arndt Simon, Hans Georg Von Schnering  $\beta$ - $Nb_3Br_8$  und  $\beta$ - $Nb_3I_8$  darstellung, eigenschaften und struktur // *J. Less-Common Met.* – 1966. – V. 11, N. 1, – P. 31-46.
144. P. J. Schmidt, G. Thiele A New Structural Variation of  $Nb_3YX_7$  Compounds: Monoclinic  $Nb_3SI_7$  // *Acta Cryst.* – 1997. – V. C53, – P. 1743-1745.
145. Gordon J. Miller Solid state chemistry of  $Nb_3Cl_8$ :  $Nb_3TeCl_7$ , mixed crystal formation, and intercalation // *J. Alloys Comp.* – 1995. – V. 217, N. 1, – P. 5-12.
146. Mark D. Smith, Gordon J. Miller Polytypism in the  $Nb_3TeI_7$  system // *J. Alloys Comp.* – 1998. – V. 281, N. 2, – P. 202-205.
147. Mark Smith, Gordon J. Miller  $Ta_3SBr_7$ —A New Structure Type in the  $M_3QX_7$  Family ( $M=Nb, Ta$ ;  $Q=S, Se, Te$ ;  $X=Cl, Br, I$ ) // *J. Solid State Chem.* – 1998. – V. 140, N. 2, – P. 226-232.
148. Mark D. Smith, Gordon J. Miller Novel Tantalum Chalcogenide Halides: The First  $Ta_3$  Clusters in the Solid State // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118(48), – P. 12238-12239.
149. M. A. K. Ahmed, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, B. Klewe New Oxovanadium(IV) Complexes with Mixed Ligands - Synthesis, Thermal Stability, and Crystal Structure of  $(VO)_2(acac)_2(\mu-OEt)_2$  and  $(VO)_2(thd)_2(\mu-OEt)_2$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2004. – V. 630, N. 13-14, – P. 2311-2318.
150. M. N. Sokolov, A. V. Rogachev, A. V. Virovets, V. S. Korenev, M. A. Mikhailov, Yu. A. Laricheva, P. L. Sinkevich, D. A. Mainichev Xanthate complexes of  $\{Nb_2S_4\}^{4+}$  // *Rus. J. Coord. Chem.* – 2014. – V. 40, N. 7. – P. 460-467.
151. Christophe Lescop, Thérèse Arliguie, Monique Lance, Martine Nierlich, Michel Ephritikhine Bispentamethylcyclopentadienyl uranium(IV) thiolate compounds. Synthesis and reactions with  $CO_2$  and  $CS_2$  // *J. Organomet. Chem.* – 1999. – V. 580, N. 1, – P. 137-144.

152. Alan Shaver, Pierre Yves Plouffe, Peter Bird, Edward Livingstone Preparation of ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ru(PPh<sub>3</sub>)(L)SR (R = 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, CHMe<sub>2</sub>, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me; L = PPh<sub>3</sub>, CO) and insertion of CS<sub>2</sub> into the Ru-SR bond to give the thioxanthates ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ru(PPh<sub>3</sub>)S<sub>2</sub>CSR (R = 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, CHMe<sub>2</sub>, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me). Crystal structure of ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ru(PPh<sub>3</sub>)S<sub>2</sub>CS-1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> // Inorg. Chem. – 1990. – V. 29(10), – P. 1826-1832.
153. J. Hyde, K. Venkatasubramanian, Jon Zubieta Synthesis and chemical and structural investigation of molybdenum(IV) thioxanthate complexes: An unusual example of  $\eta^3$  coordination for a dithio acid ligand // Inorg. Chem. – 1978. – V. 17(2), – P. 414-426.
154. Claudio Bianchini, Carlo Mealli, Andrea Meli, Giancarlo Scapacci Cobalt(II) and nickel(II) trithiocarbonate complexes as nucleophilic reagents. Reactivity and X-ray structure of the trithiocarbonate complex [Co(tppme)(S<sub>2</sub>CSCH<sub>3</sub>)] [BPh<sub>4</sub>] · 1.5thf // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1982. – N. 4, – P. 799-804.
155. M.N. Sokolov, A.V. Rogachev, P.A. Abramov, V.P. Fedin Thioxanthate complexes of {Nb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>}<sup>4+</sup> // Polyhedron – 2015. – V. 85, – P. 727-731.
156. J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. G. Sillén Stability constants of metal-ion complexes with solubility products of inorganic substances Part I: Organic ligands / London: Burlington House, 1957. – 105 p.
157. Stefan Zahn, Werner Reckien, Barbara Kirchner, Holger Staats, Jens Matthey, Arne Lützen Towards Allosteric Receptors: Adjustment of the Rotation Barrier of 2,2'-Bipyridine Derivatives // Chem. Eur. J. – 2009. – V. 15, N. 11, – P. 2572-2580.
158. Flor. Rodriguez Prieto, Manuel. Mosquera, Mercedes. Novo Dual fluorescence of 2-(2'-pyridyl)benzimidazole in aqueous solution due to photoinduced proton-transfer processes // J. Phys. Chem. – 1990. – V. 94(23), – P. 8536-8542.
159. Thomas R. Harkins, Henry Freiser The Effect of Coördination on Some Imidazole Analogs // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – V. 78(6), – P. 1143-1146.
160. Furen Zhang, Haibin Song, Guofu Zi Synthesis and catalytic activity of group 5 metal amides with chiral biaryldiamine-based ligands // Dalton Trans. – 2011. – V. 40, – P. 1547-1566.
161. M. Fadouach, A. Kadiri Simulation théorique de la torsion par liaison hydrogène de la 2,2-biquinoléine à l'état fundamental // Spectrochim. Acta Mol. Spectros. – 1993. – V. 50, N. 12, – P. 2117-2124.

162. Shehla Minhas, David T. Richens Characterisation of a cationic triniobium aqua ion cluster and related studies // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1996. – N. 5, – P. 703-708.
163. A. L. Gushchin, M. N. Sokolov, E. V. Peresypkina, V. P. Fedin Crystal structure of  $Tl_5\{[Nb_2S_4Br_8]Br\}$  // J. Struct. Chem. – 2008. – V. 49, N. 4, – P. 753-757.
164. M. N. Sokolov, A. V. Rogachev, P. A. Abramov Synthesis and Crystal Structure of Nb Aqua Complex  $[Nb_2(\mu_2-S_2)_2(H_2O)_8](CF_3SO_3)_4 \cdot 2H_2O$  // J. Clust. Sci. – 2014.
165. D. T. Richens The chemistry of aqua ions / West Sussex: Wiley, – 1997. – 592 P.
166. M. N. Sokolov, A. V. Rogachev, A. V. Virovets, S. S. Yarovoi, Yu. V. Mironov, V. P. Fedin Crystal structure of two polymorphic modifications of  $NbS_2Br_2$  niobium thiobromide // J. Struct. Chem. – 2013. – V. 54, N. 2, – P. 451-453.
167. W. M.R. Divigalpitiya, R. F. Frindt, S. R. Morrison Inclusion Systems of Organic Molecules in Restacked Single-Layer Molybdenum Disulfide // Science – 1989. – V. 246, N. 4928, – P. 369-371.
168. M. N. Sokolov, A. V. Rogachev, A. V. Virovets, D. A. Piryazev, V. P. Fedin Synthesis of  $Im_3[Mo_3(\mu_3-S)(\mu-S_2)_3Br_6]Br$  ( $Im = 1\text{-ethyl-3-methylimidazolium}$ ) in Ionic Liquid: A New Way of Breaking Up Chalcogenide Cluster Coordination Polymers // J. Clust. Chem. – 2014.
169. A. V. Virovets, A. L. Gushchin, P. A. Abramov, N. I. Alferova, M. N. Sokolov, V. P. Fedin Triangular telluride complexes containing a cluster fragment  $[M_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_2)_3]^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ): Study of specific non-valence interactions // J. Clust. Chem. – 2006. – V. 47, N. 2, – P. 326-338.
170. Corine Simonnet-Jégat, Francis Sécherresse Binary Vanadium Chalcogenide Complexes // Chem. Rev. – 2001. – V. 101(9), – P. 2601-2612.
171. Maxim N. Sokolov, Vladimir P. Fedin Chalcogenide clusters of vanadium, niobium and tantalum // Coord. Chem. Rev. – 2004. – V. 248, N. 11-12, – P. 925-944.
172. Миронов Ю.В., Федин В.П., Семянников П.П., Федоров В.Е. Тиотрихлорид ниобия: синтез и масс-спектры // Журн. неорг. химии. - 1986, - С. 1082-1084.
173. Joan Sola, Youngkyu Do, Jeremy M. Berg, Richard H. Holm Soluble sulfides of niobium(V) and tantalum(V): synthesis, structures, and properties of the fivefold symmetric cages  $[M_6S_{17}]^{4-}$  // Inorg. Chem. – 1985. – V. 24(11), – P. 1706-1713.
174. C. Furlani, A. A. G. Tomlinson, P. Porta, A. Sgamellotti Preparation, crystal structure, and spectroscopic properties of vanadium(III) tris-(OO-diethyl phosphorodithioate),  $V[PS_2(OEt)_2]_3$  // J. Chem. Soc. A – 1970. – P. 2929-2934.

175. A. V. Rogachev, A. V. Virovets, M. N. Sokolov Vanadium(III) dithiophosphate complex  $[V(S_2P(O\text{-iso-Pr})_2)_3]$ : synthesis and structure // *Rus. J. Coord. Chem.* – 2014. – V. 40, N. 10, – P. 722-725.
176. Киперт Д. Неорганическая стереохимия / М.: Мир – 1985. – 280 с.
177. H. Vincents, F. Schousboe-Jensen, Rita Grønbaek Hazell The Crystal Structure of Two Modifications of Chromium(III) Tris(diethyldithiophosphate),  $Cr[S_2P(OC_2H_5)_2]_3$  // *Acta Chem. Scand.* – 1972. – V. 26, – P. 1375-1382.
178. Seunghee Lee, Koji Nakanishi, Michael Y. Chiang, Richard B. Frankel, Kevos Spartalian Preparation, crystal structure, and physical properties of a pyrogallol-bridged vanadium(III) complex // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1988. – N. 12, – P. 785-786.
179. P. A. Stabnikov, G. I. Zharkova, L. A. Komissarova, A. I. Smolentsev, S. V. Borisov Packing of chiral molecules of metal TRIS-acetylacetonates // *J. Struct. Chem.* – 2010. – V. 51, N. 3, – P. 558-569.
180. M. N. Sokolov, A. V. Virovets, A. V. Rogachev, P. A. Abramov, V. P. Fedin Reaction of  $[VO(OPr)_3]$  with hexamethyldisylthiane in the presence of  $\beta$ -diketones // *Rus. J. Coord. Chem.* – 2013. – V. 39, N. 2, – P. 175-180.
181. Ilia A. Guzei, Glenn P. A. Yap, Charles H. Winter Tantalum Complexes Bearing  $\eta^1$ -,  $\eta^2$ -, and “Slipped”  $\eta^2$ -Pyrazolato Ligands // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36(9), – P. 1738-1739.
182. Swiatoslaw Trofimenko 1-Pyrazoledithiocarboxylates // *J. Org. Chem.* – 1968. – V. 33(2), – P. 890-892.
183. Федоров В. Е., Мищенко А. В., Федин В. П. Кластерные халькогениды переходных металлов // *Успехи химии* – 1985. – Т. 54, N. 4, – С. 694-719.