

## ОБЗОРЫ

УДК 546.719+546.24+546.141+548.736

Ю.В. МИРОНОВ, В.Е. ФЕДОРОВ

## КЛАСТЕРНЫЕ ТЕЛЛУРСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ

Рассмотрены методы синтеза, строение и некоторые свойства тетраэдрических и октаэдрических теллуродержащих кластерных комплексов рения. Обсуждены кристаллохимические закономерности, наблюдаемые в структурах соединений различного типа.

## ВВЕДЕНИЕ

Кластерные соединения переходных металлов представляют собой сложный класс неорганических веществ, которые привлекают все большее внимание исследователей. Основные успехи, достигнутые в кластерной химии в последние годы, связаны в первую очередь с открытием большого числа новых оригинальных соединений с необычными структурами [ 1 — 5 ].

Интерес исследователей к кластерным соединениям обусловлен рядом причин. Во-первых, в отличие от моноядерных комплексов кластерные соединения, как правило, достаточно сложны по составу и структуре, они демонстрируют поразительное разнообразие координационных возможностей элементов, что приводит к широкому спектру кристаллических структур с необычными свойствами. Во-вторых, такие соединения можно направленно модифицировать как за счет замены отдельных атомов в кластерном ядре (в том числе и атомов металла, получая гетерометаллические кластеры), так и посредством варьирования природы внешних лигандов, а также противоионов. Например, кластерные комплексы с одним и тем же кластерным ядром можно получать в анионной, нейтральной или катионной формах. Все это позволяет рассматривать кластерные соединения как прекрасные модельные объекты для изучения природы межатомных взаимодействий и выяснения роли отдельных элементов в устойчивости и свойствах материалов со сложной атомной и электронной структурой.

С другой стороны, понятно, что развитие химии металлокластерных соединений и поиски путей синтеза новых веществ с разнообразной структурой, стехиометрией и свойствами актуальны не только для углубления теоретических представлений о природе металлокластерных соединений, но также важны и для выявления новых областей их практического использования в различных современных областях новой техники и технологии.

Кластерные соединения металлов начала переходных рядов (Nb, Ta, Mo, W, Re) с простыми ацидолигандами (типа галогенид- и халькогенид-ионы) привлекли к себе особое внимание после обнаружения в тройных халькогенидах молибдена  $M\text{Mo}_6\text{Y}_8$  ( $Y = \text{S}, \text{Se}$ ), так называемых фазах Шевреля, сверхпроводящих свойств; долгое время (вплоть до открытия высокотемпературных сверхпроводников) эти сверхпроводящие материалы удерживали рекорд по величине магнитного критического поля [ 6 ].

Среди кластерных соединений рения с простыми ацидוליгандами до последнего времени наиболее широко исследовались серо- и селенсодержащие комплексы, и лишь совсем недавно начала развиваться кластерная химия теллурукомплексов, которая оказалась намного разнообразнее и сложнее. В последние несколько лет в этой области получены очень интересные результаты, это и побудило нас написать данный обзор. Отметим, что теллурукомплексы молибдена подробно обсуждены в недавно опубликованном обзоре [ 7 ], а теллурукомплексы ниобия и тантала рассмотрены в работах [ 8 — 11 ].

Одной из наиболее отличительных особенностей теллурсодержащих комплексов металлов начала переходных рядов по сравнению с серо- и селенсодержащими соединениями является то, что для них характерно образование молекулярных комплексов с различными типами новых ранее неизвестных теллуругалогенидных лигандов; в таких необычных лигандах теллур находится в степени окисления 2+.

Все известные в настоящее время теллурсодержащие комплексы рения можно разбить на две группы — четырехъядерные тетраэдрические (кубановые) кластеры и шестиядерные октаэдрические кластеры. Основные кристаллографические параметры всех известных теллурсодержащих кластеров рения даны в табл. 1.

#### ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫЕ ТЕЛЛУРСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ

Четырехъядерные тетраэдрические (кубановые) комплексы хорошо известны для большинства переходных металлов [ 12 — 14 ]. Основным структурным блоком таких соединений является кубановый кластерный фрагмент  $M_4Q_4$ , где  $Q = S, Se, Te$ . До недавнего времени единственными кубановыми кластерами рения были представлены серо- и селенсодержащими ядрами  $Re_4S_4$  и  $Re_4Se_4$  [ 15 ]. В последнее время химия этих комплексов получила новое развитие в первую очередь благодаря успехам по синтезу теллурукластеров. Формальная степень окисления рения в четырехъядерных кластерах равна 4+ ( $d^3$ -конфигурация). В рамках ион-ковалентной модели в кубанокластерном ядре  $[Re_4Q_4]^{8+}$  четыре атома металла отдают 16 электронов на образование связей с лигандами, оставшиеся 12 электронов в тетраэдре  $Re_4$  идут на образование шести ковалентных связей металл — металл (по два электрона на каждое ребро тетраэдра). Формальный порядок связи в тетраэдре  $Re_4$  равен единице.

Рассмотрим строение известных четырехъядерных теллурсодержащих комплексов.

#### *Полимерный смешанный теллуросульфид $Re_4S_4Te_4$*

Четырехъядерный теллуросульфид рения  $Re_4S_4Te_4$  получен двумя способами — нагреванием смеси элементов в стехиометрическом отношении  $Re:S:Te = 4:4:4$  и реакцией шестиядерного теллурида рения  $Re_6Te_{15}$  с элементарной серой (соотношение  $Re_6Te_{15}:S = 1:6$ ) при температуре 900 °С. Аналогичным образом получены частично замещенные фазы, такие как  $Re_{4-x}Mo_xS_4Te_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) и  $Re_3MoS_{4-y}Se_yTe_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) [ 16, 17 ]. Первоначально строение  $Re_4S_4Te_4$  было определено методом Ритвельда по порошку [ 16 ], а несколько позднее структура уточнена на монокристалле [ 17 ]. Строение  $Re_4S_4Te_4$  приведено на рис. 1. Соединение изоструктурно ранее описанным халькогалогенидам молибдена и ниобия с общей формулой  $M_4Q_4X_4$  ( $M = Mo, Nb$ ;  $Q = S, Se$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) [ 18 — 20 ]. Структура  $Re_4S_4Te_4$  характеризуется наличием тетраэдрического кластера  $Re_4$ , каждая треугольная грань которого симметрично координирована  $\mu_3$ -атомом серы, в результате образуется псевдокуб  $Re_4S_4$  с расстояниями  $Re — Re$  2,785 и  $Re — (\mu_3-S)$  2,337 Å. Каждый атом рения, кроме того, координирован тремя мостиковыми атомами теллура с длинами связей  $Re — Te$  2,790 Å. В структуре можно выделить фрагмент

Т а б л и ц а 1

## Основные кристаллографические данные для кластерных теллуросодержащих комплексов рения

Соединение	Пр. гр.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\alpha$ , град	$\beta$ , град	$\gamma$ , град	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	Ссылка
Re <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Te <sub>4</sub>	<i>F</i> $\bar{4}$ 3 <i>m</i>	10,044(3)						1013,1(8)	[17]
Re <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>16</sub>	<i>I</i> $\bar{4}$	10,823(3)		12,920(3)				1513,4(7)	[21]
Re <sub>4</sub> Se <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>16</sub>	<i>I</i> $\bar{4}$	10,831(3)		13,233(4)				1552,1(8)	[21]
Re <sub>4</sub> Te <sub>8</sub> Cl <sub>16</sub>	<i>I</i> $\bar{4}$	10,742(4)		13,616(4)				1571,1(9)	[21]
Re <sub>4</sub> Te <sub>8</sub> Br <sub>16</sub>	<i>I</i> $\bar{4}$	11,202(2)		13,935(3)				1748,6(6)	[22]
Re <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> (DMF) <sub>5</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$	11,820(4)	11,858(4)	14,274(5)	91,85(1)	107,27(1)	91,79(1)	1908(1)	[27]
K <sub>4</sub> Re <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> (CN) <sub>12</sub> ·5H <sub>2</sub> O	<i>P</i> $\bar{1}$	12,515(1)	12,662(2)	13,036(1)	106,263(9)	108,627(9)	109,68(1)	1660,2(3)	[30]
Cs <sub>8</sub> Re <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> (CN) <sub>12</sub> ·4H <sub>2</sub> O	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> / <i>a</i>	15,468(2)		14,005(3)				3350,8(9)	[31]
[Cu <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> ][Re <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> (CN) <sub>12</sub> ]	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> / <i>amd</i>	10,236(1)		28,25(1)				2960(1)	[32]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Re <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> S <sub>20</sub> ·8H <sub>2</sub> O	<i>Cmcm</i>	12,60(2)	16,18(3)	19,66(3)				4008(11)	[33]
Re <sub>6</sub> Te <sub>15</sub>	<i>Pcab</i>	12,958(6)	13,034(5)	14,240(6)				2405(2)	[42]
Re <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> Te <sub>7</sub>	<i>Pbca</i>	12,582(2)	12,601(3)	14,098(2)				2235,2(7)	[45]
Re <sub>6</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$	9,0044(5)	9,0001(7)	12,963(2)	85,25(1)	85,55(1)	82,45(1)	1035,5(2)	[57]
Re <sub>6</sub> Te <sub>4</sub> Br <sub>10</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$	9,344(2)	9,403(4)	13,348(4)	84,46(3)	84,64(2)	82,11(2)	1152,8(6)	[56]
Re <sub>6</sub> Te <sub>8</sub> Cl <sub>10</sub>	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	19,099(4)	15,211(3)	8,902(2)				2586,2(9)	[61]
Re <sub>6</sub> Te <sub>16</sub> Cl <sub>18</sub>	<i>R</i> 3 <i>c</i>	11,814(2)	11,814(2)	54,46(1)				6583(2)	[63]
Re <sub>6</sub> Te <sub>16</sub> Cl <sub>6</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	18,15(2)	8,45(1)	10,67(1)				1636(4)	[63]
Re <sub>6</sub> Te <sub>14</sub> Br <sub>14</sub>	<i>R</i> $\bar{3}$	10,151(2)	10,151(2)	34,02(1)				3036(2)	[61]
Re <sub>6</sub> Te <sub>14</sub> I <sub>14</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$	10,770(2)	12,230(2)	10,677(2)	104,32(2)	118,42(1)	86,90(2)	1195,0(4)	[62]
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> Re <sub>6</sub> Te <sub>6</sub> Br <sub>8</sub>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	33,886(7)	11,375(2)	26,500(5)		101,52(3)		10009(3)	[53]
(PPh <sub>4</sub> )Re <sub>6</sub> Te <sub>5</sub> Br <sub>9</sub>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	18,85(1)	16,33(1)	17,20(1)		118,09(3)		4671(5)	[53]
( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> Re <sub>6</sub> Se <sub>5</sub> TeCl <sub>8</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	12,929(2)	11,580(4)	18,681(2)		90,09(1)		2796(1)	[54]
(Me <sub>4</sub> N) <sub>4</sub> Re <sub>6</sub> Te <sub>8</sub> (CN) <sub>6</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	10,959(7)	11,020(4)	19,038(7)		93,08(2)		2296(2)	[48]
(Me <sub>4</sub> N) <sub>4</sub> Re <sub>6</sub> Te <sub>4</sub> Se <sub>4</sub> (CN) <sub>6</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	10,947(5)	10,945(5)	18,814(8)		93,24(3)		2250(2)	[48]
Cs <sub>8</sub> Re <sub>6</sub> Te <sub>8</sub> (CN) <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	<i>Pbcn</i>	14,282(1)	12,910(1)	18,040(1)				3326,3(8)	[47]
Ba <sub>2</sub> Re <sub>6</sub> Te <sub>8</sub> (CN) <sub>6</sub> ·12H <sub>2</sub> O	<i>P</i> $\bar{1}$	9,671(3)	9,697(4)	11,039(4)	89,86(3)	72,34(3)	82,46(3)	977,2(6)	[47]
Cs <sub>3</sub> KRe <sub>6</sub> Te <sub>1,32</sub> S <sub>6,68</sub> (CN) <sub>6</sub>	<i>I</i> a3	17,757(2)	17,757(2)	17,757(2)				5599(1)	[49]

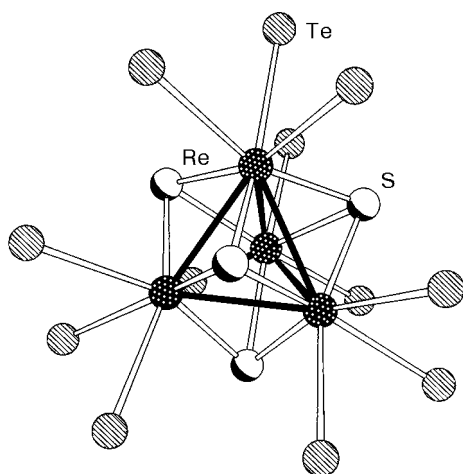


Рис. 1. Строение фрагмента  $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S}_4)]\text{Te}_{12}$  [ 17 ]

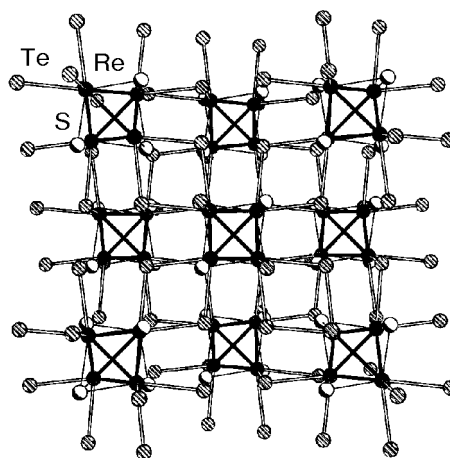


Рис. 2. Элементарная ячейка  $\text{Re}_4\text{S}_4\text{Te}_4$  [ 17 ]

$\text{Te}_4$  с расстояниями  $\text{Te} - \text{Te}$  3,486 – 3,616 Å, которые значительно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов теллура. Кластерные фрагменты  $\text{Re}_4\text{S}_4$  и  $\text{Te}_4$  чередуются в кубической решетке (пр.гр.  $F\bar{4}3m$ ) подобно Na и Cl в NaCl (рис. 2). Структуру  $\text{Re}_4\text{S}_4\text{Te}_4$  можно рассматривать и как квазишпинельную. В такой интерпретации атомы S и Te выполняют роль анионной подрешетки с атомами рения в октаэдрических полостях; при этом атомы рения смещены из центров октаэдров  $\text{S}_3\text{Te}_3$  навстречу друг другу, образуя тетраэдрический кластер  $\text{Re}_4$ .

#### Молекулярные теллуругалогенидные кластерные комплексы $[\text{Re}_4\text{Q}_4](\text{TeX}_2)_4\text{X}_8$ (Q = S, Se, Te; X = Cl, Br)

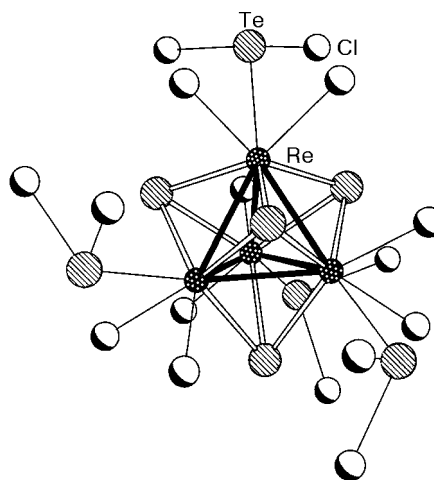
Теллуругалогенидные кластеры рения с общей формулой  $[\text{Re}_4\text{Q}_4](\text{TeX}_2)_4\text{X}_8$  для Q = S, Se, Te, X=Cl и Q = Te, X = Br были получены и структурно охарактеризованы совсем недавно [ 21, 22 ]. Теллурухлоридные комплексы с кластерным ядром  $[\text{Re}_4\text{Te}_4]$  получены взаимодействием  $\text{ReCl}_5$  с элементарным теллуrom при температуре 350 – 400 °C; при синтезе  $[\text{Re}_4\text{S}_4]$ - и  $[\text{Re}_4\text{Se}_4]$ -производных к реакционной смеси добавляли стехиометрические количества серы или селена. Аналогичный теллуробромидный комплекс был получен из элементов. Интересно отметить, что теллуругалогенидные комплексы рения образуются при существенно более низких температурах, чем, например, четырехъядерные халькогалогениды молибдена и ниобия [ 18 — 20 ].

Все полученные комплексы  $[\text{Re}_4\text{Q}_4](\text{TeX}_2)_4\text{X}_8$  изоструктурны между собой и кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр.  $I\bar{4}$ , параметры элементарных ячеек приведены в табл. 1). Структура содержит кубановый кластерный фрагмент  $\text{Re}_4\text{Q}_4$ , образованный практически правильным тетраэдром  $\text{Re}_4$ , каждая треугольная грань которого симметрично координирована мостиковыми  $\mu_3$ -O-лигандами (рис. 3). Каждый атом рения дополнительно координирован двумя концевыми лигандами  $\text{X}^-$  и нейтральным лигандом  $\text{TeX}_2$ . Длины связей в кластерном фрагменте  $[\text{Re}_4\text{Q}_4]$  для всех известных кубановых кластеров рения суммированы в табл. 2.

Рис. 3. Строение комплекса  
 $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4](\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$  [ 21 ]

Как видно из табл. 2, длины связей  $\text{Re} - \text{Re}$  и  $\text{Re} - (\mu_3\text{-Q})$  увеличиваются в ряду  $\text{Re}_4\text{S}_4 < \text{Re}_4\text{Se}_4 < \text{Re}_4\text{Te}_4$ . В том же порядке происходит и увеличение длины связи  $\text{Re} - \text{Cl}$ .

Наиболее интересной особенностью этих соединений является наличие в их структуре нейтральных лигандов  $\text{TeX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Молекулы  $\text{TeCl}_2$  и  $\text{TeBr}_2$  известны достаточно давно, они нестабильны в конденсированном состоянии и зафиксированы и структурно охарактеризованы только в газовой фазе [ 23, 24 ]. Координация к металлокластерам стабилизирует группы  $\text{TeX}_2$ . Подобные лиганды ранее были обнаружены в некоторых кластерных соединениях ниобия и молибдена [ 9, 25, 26 ]. Структурные данные для лигандов  $\text{TeX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), которые обнаружены в полученных комплексах, приведены в табл. 3.



Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния в кластерном ядре  $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-Q})_4]$ 

Соединение	$\text{Re} - \text{Re}, \text{Å}$	$\text{Re} - \mu_3\text{-Q}, \text{Å}$	Ссылка
		Q = Te	
$\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$	2,783(1)–2,843(1)	2,602(1)–2,613(1)	[21]
$\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{TeBr}_2)_4\text{Br}_8$	2,774(3)–2,831(3)	2,585(3)–2,605(4)	[22]
$\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4\text{Cl}_8(\text{DMF})_5$	2,846–2,864	2,588–2,625	[27]
$\text{K}_4\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{CN})_{12}$	2,862(2)–2,879(1)	2,625(2)–2,640(2)	[30]
$\text{Cs}_4\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{CN})_{12}$	2,876(1)–2,883(1)	2,641(1)–2,650(1)	[31]
$[\text{Cu}_4(\text{OH})_4][\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{CN})_{12}]$	2,834(1)–2,857(1)	2,632(2)–2,636(1)	[32]
$(\text{NH}_4)_4\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{S}_4)_2(\text{S}_3)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2,83–2,91	2,60–2,62	[33]
		Q = Se	
$\text{Re}_4(\mu_3\text{-Se})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$	2,737(2)–2,785(2)	2,433(3)–2,449(3)	[21]
$[\text{PPh}_4]_4[\text{Re}_4(\mu_3\text{-Se})_4(\text{CN})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,805(5)	2,46(1)	[15]
$(\text{NH}_4)_4\text{Re}_4(\mu_3\text{-Se})_4(\text{S}_4)_2(\text{S}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,79–2,86	2,44–2,46	[33]
		Q = S	
$\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$	2,706(1)–2,742(1)	2,332(4)–2,349(5)	[21]
$\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4\text{Te}_4$	2,784(1)	2,349(2)	[17]
$\text{Cs}_2\text{K}_2[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{CN})_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,736(3)–2,753(3)	2,329(7)–2,361(7)	[28]
$[\text{PPh}_4]_4[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{CN})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,755(5)	2,34(1)	[15]
$(\text{NH}_4)_4\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4 \times$ $\times (\mu_2 - \text{S}_3)_6 \cdot 0,3\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$	2,764(3)	2,319(7)–2,463(12)	[34]
$(\text{NH}_4)_4[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\mu_2\text{-S}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,768(2)	2,324(5)–2,481(9)	[35]

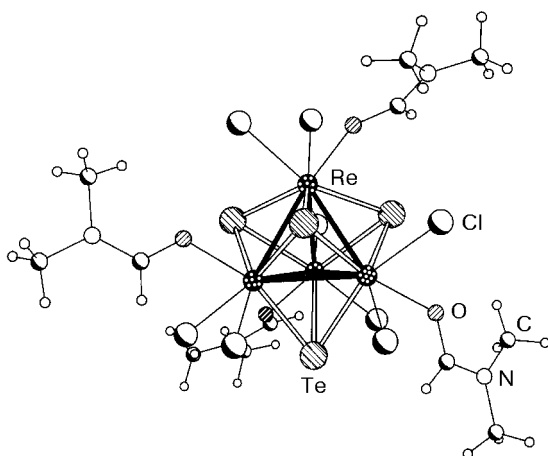


Рис. 4. Строение комплекса  $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4](\text{DMF})_4\text{Cl}_8\cdot\text{DMF}$  [ 27 ]

Соединения  $[\text{Re}_4\text{Q}_4](\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$  не растворимы в наиболее распространенных органических растворителях и в воде. В то же время они медленно реагируют с диметилформамидом. При этом происходит замещение нейтрального лиганда  $\text{TeCl}_2$  на другой нейтральный лиганд — молекулу диметилформаида (DMF) — с образованием нового молекулярного комплекса

$[\text{Re}_4(\mu_3\text{-Q})_4](\text{DMF})_4\text{Cl}_8\cdot\text{DMF}$  [ 27 ]. Строение комплекса показано на рис. 4. Замещение лиганда  $\text{TeCl}_2$  на молекулу DMF приводит к некоторому увеличению длины связей металл — металл в кластере  $\text{Re}_4$  ( $\text{Re} - \text{Re}$  2,783 — 2,843 Å в комплексе  $[\text{Re}_4\text{Te}_4](\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$  [ 21 ] и 2,846 — 2,864 Å в  $[\text{Re}_4\text{Te}_4](\text{DMF})_4\text{Cl}_8\cdot\text{DMF}$  [ 27 ]).

#### Теллуруцианидные соли с комплексным анионом $\{[\text{Re}_4\text{Q}_4](\text{CN})_{12}\}^{4-}$

Четырехъядерные халькоцианидные анионные комплексы  $\{[\text{Re}_4\text{Q}_4](\text{CN})_{12}\}^{4-}$ , содержащие кубановое кластерное ядро  $[\text{Re}_4\text{Q}_4]$ , где  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$  [ 15, 28, 29 ], были первыми кубановыми комплексами рения и долгое время оставались единственно известными комплексами подобного типа. Лишь совсем недавно получены подобные теллуросодержащие комплексы рения с кубанокластерным ядром  $[\text{Re}_4\text{Te}_4]$  [ 30 — 32 ].

Структурно охарактеризованы три теллуруцианидных соединения:  $\text{K}_4\{[\text{Re}_4\text{Te}_4](\text{CN})_{12}\}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [ 30 ],  $\text{Cs}_4\{[\text{Re}_4\text{Te}_4](\text{CN})_{12}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [ 31 ] и  $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4]\{[\text{Re}_4\text{Te}_4](\text{CN})_{12}\}$  [ 32 ]. Калиевая соль образуется при взаимодействии  $[\text{Re}_4\text{Te}_4](\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$  с KCN в воде. Цезиевая соль кристаллизуется при добавлении CsCl к водному раствору  $\text{K}_4\{[\text{Re}_4\text{Te}_4](\text{CN})_{12}\}$ . Медный комплекс  $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4]\{[\text{Re}_4\text{Te}_4](\text{CN})_{12}\}$  получен встречной диффузией водных растворов  $\text{K}_4\{[\text{Re}_4\text{Te}_4](\text{CN})_{12}\}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuCl}_2$  в геле.

Все три соединения содержат кластерный анион  $\{[\text{Re}_4\text{Te}_4](\text{CN})_{12}\}^{4-}$ , строение которого представлено на рис. 5: атомы рения образуют тетраэдр, атомы теллура координированы к его граням по  $\mu_3$ -типу ( $\text{Re} - \text{Te}$  2,625 — 2,650 Å), каждый атом металла имеет по три концевых CN<sup>-</sup>-лиганда. Расстояния  $\text{Re} - \text{Re}$  в тетраэдре  $\text{Re}_4$  практически одинаковы для калиевой (2,862 — 2,879 Å) и цезиевой (2,876 — 2,883 Å) солей, в то время как для полимерного комплекса  $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4]\{[\text{Re}_4\text{Te}_4](\text{CN})_{12}\}$  заметно короче (2,834 — 2,857 Å), что, по-видимому, связано с тем, что CN<sup>-</sup>-группы координированы как к атомам рения, так и к атомам меди.

Калиевая и цезиевая соли содержат разное количество воды и не изоструктурны друг другу ( $\text{K}^+$ -соль кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $\text{Cs}^+$ -соль кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пр. гр.  $I4_1/a$ ). Интересно отметить, что в структуре калиевой соли имеется слабая водородная связь между молекулами сольватной воды с расстоянием  $\text{O}\cdots\text{O}$  2,94 Å. Безусловно, что

Структурные данные для молекул и лигандов  $\text{TeX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

Соединение	M — Te( $\text{TeX}_2$ ), Å	Te — X, Å	X — Te — X, град	Ссылка
$\text{TeCl}_2^a$		2,329(3)	97,0(6)	[23]
$\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$	2,725(1)	2,328(5)	96,5(2)	[21]
$\text{Re}_4(\mu_3\text{-Se})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$	2,724(2)	2,33(1)–2,34(1)	96,5(4)	[21]
$\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$	2,709(1)	2,329(3)–2,367(3)	94,5(1)	[21]
$\text{Re}_6(\mu_3\text{-Te})_6(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{TeCl}_2)_2\text{Cl}_4$	2,634(3)–2,667(3)	2,330(9)–2,363(10)	88,8(4)–91,94(4)	[61]
$\text{Re}_6(\mu_3\text{-Te})_8(\text{Te}_6)(\text{TeCl}_3)_2$	2,708(3)	2,387(8), 2,433(8)	89,0(3)	[63]
$\text{TeBr}_2^a$		2,51(2)	98(3)	[24]
$\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{TeBr}_2)_4\text{Br}_8$	2,738(3)	2,509(7)–2,543(7)	95,5	[22]
$[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Te})_8(\text{TeBr}_2)_6]\text{Br}_2$	2,634(3)	2,484(6)–2,503(6)	92,0(2)	[61]
$\text{TeI}_2^b$				
$[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Te})_8(\text{TeI}_2)_6]\text{I}_2$	2,670(1)–2,672(1)	2,756(2)–2,785(2)	89,29(5)–92,67(5)	[62]
$\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Te})_3(\text{TeI}_3)_3$	2,787(2)–2,791(2)	2,739(3)–2,828(3)		[25]
$\text{Nb}_2(\mu_2\text{-Te})_2(\text{Te}_2\text{I}_6)_2$	2,920(2); 2,934(1)	2,755(2)–2,789(1)		[9]
$\text{Nb}_2(\mu_2\text{-Se})_2(\text{Te}_2\text{I}_6)_2$	2,907(2)–2,912(2)	2,735(2)–2,786(2)	94,35(5)–96,95(5)	[26]

<sup>a</sup> Данные электронной дифракции.<sup>b</sup> Молекула  $\text{TeI}_2$  в свободном виде неизвестна.

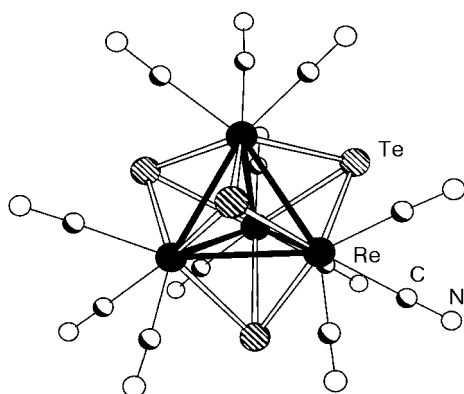


Рис. 5. Строение аниона  $\{[Re_4(\mu_3-Te_4)](CN)_{12}\}^{4-}$  [ 31 ]

наблюдаемые различия в строении этих двух соединений с одинаковым кластерным анионом объясняются разницей ионных радиусов  $K^+$  и  $Cs^+$ .

Сложное кластерное соединение  $[Cu_4(\mu_3-OH)_4]\{[Re_4Te_4](CN)_{12}\}$  кристаллизуется в полимерной слоистой структуре (рис. 6). Слои построены из кластерных анионов  $\{[Re_4Te_4](CN)_{12}\}^{4-}$  и необычных четырехъядерных катионов  $[Cu_4(\mu_3-OH)_4]^{4+}$ . Восемь из двенадцати  $CN^-$ -лигандов кластерного аниона координированы атомами меди в слое. Четыре оставшихся  $CN^-$ -лиганда направлены перпендикулярно слою и связаны водородными связями с гидроксогруппами катионов, лежащих в смежных слоях (длина связи  $N...O$  равна  $2,82 \text{ \AA}$ , рис. 7).

В табл. 2 приведены длины связей в кластерном ядре  $[Re_4Q_4]$  ( $Q = S, Se, Te$ ) халькоцианидных кластерных анионов  $\{[Re_4Q_4](CN)_{12}\}^{4-}$ . Из приведенных данных можно видеть, что длина связи  $Re - Re$  увеличивается в ряду  $Re_4S_4 < Re_4Se_4 < Re_4Te_4$  вместе с удлинением связей  $Re - Q$ .

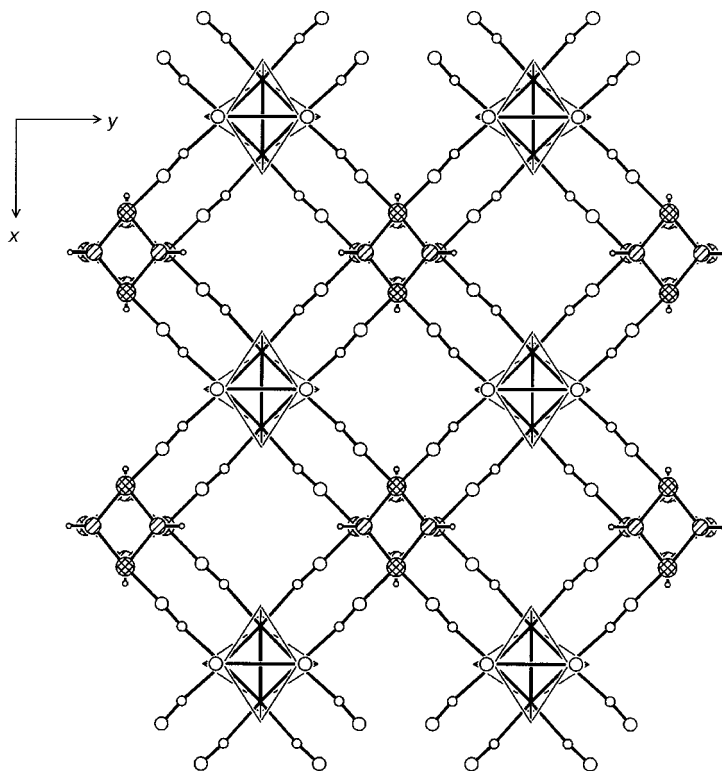


Рис. 6. Ковалентный слой в  $[Cu_4(OH)_4]\{[Re_4(\mu_3-Te_4)](CN)_{12}\}$  в проекции на плоскость  $xy$  [ 32 ]



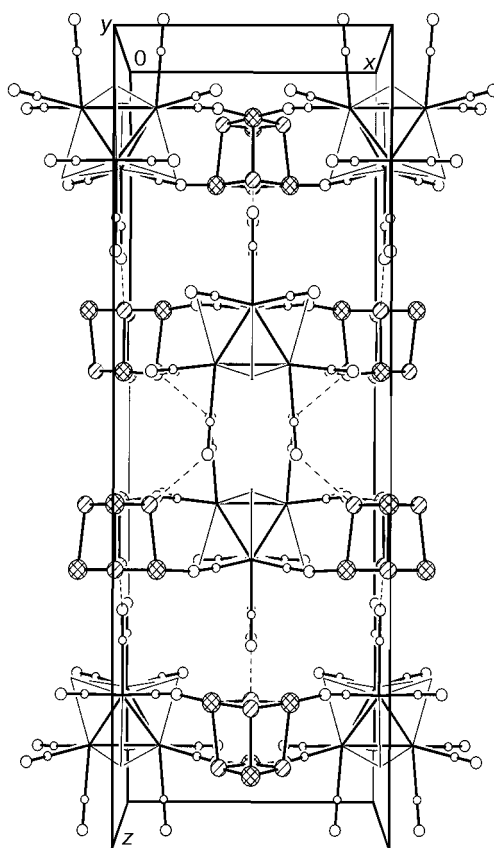


Рис. 7. Упаковка слоев в  $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4]\{[\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te}_4)](\text{CN})_{12}\}$  в проекции на плоскость  $xz$  [ 32 ]

**Молекулярный комплекс с  
полисульфидными лигандами  $(\text{NH}_4)_4\{[\text{Re}_4\text{Te}_4](\text{S}_3)_4(\text{S}_4)_2\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$**

Четырехъядерный теллурахлорид рения  $[\text{Re}_4\text{Te}_4](\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$  легко взаимодействует с полисульфидом аммония с образованием сложного комплекса  $(\text{NH}_4)_4\{[\text{Re}_4\text{Te}_4](\text{S}_3)_4(\text{S}_4)_2\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , содержащего два типа полисульфидных лигандов —  $(\text{S}_3)^{2-}$  и  $(\text{S}_4)^{2-}$  [ 33 ]. В ходе реакции кластерное ядро  $[\text{Re}_4\text{Te}_4]$  исходного комплекса сохраняется, а все концевые лиганды замещаются на полисульфидные лиганды, при этом координируются четыре  $\text{S}_3$ -лиганда и два  $\text{S}_4$ -лиганда (рис. 8). Аналогичное строение имеет комплекс  $(\text{NH}_4)_4\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{S}_3)_4(\text{S}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [ 33 ] с кластерным ядром  $[\text{Re}_4\text{Se}_4]$ , в то время как в известном кластерном тиокомплексе рения  $(\text{NH}_4)_4\text{Re}_4\text{S}_4(\text{S}_3)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  все полисульфидные лиганды представлены только группами  $\text{S}_3$  [ 34, 35 ].

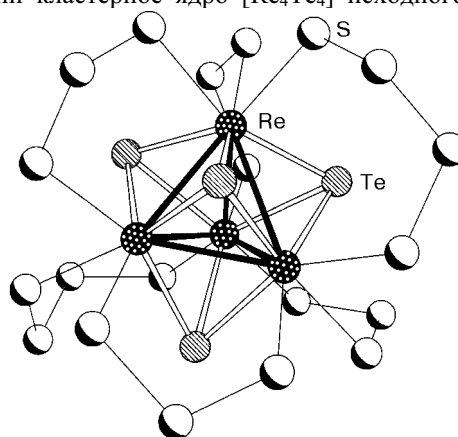


Рис. 8. Строение аниона  $\{[\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te}_4)](\text{S}_3)_4(\text{S}_4)_2\}^{4-}$  [ 33 ]

## ШЕСТИЯДЕРНЫЕ ТЕЛЛУРСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ

Шестиядерные халькогенсодержащие комплексы рения с октаэдрическим кластерным ядром  $[\text{Re}_6\text{Q}_8]$ , где Q = S, Se, Te, представлены большим набором как полимерных, так и молекулярных соединений [36—41]. Формальная степень окисления рения в таких октаэдрических кластерах равна  $3+$  ( $d^4$ -конфигурация). В рамках ион-ковалентной модели в октаэдрическом кластерном ядре  $[\text{Re}_6\text{Q}_8]^{2+}$  шесть атомов металла отдают 18 электронов на образование связей с лигандами, таким образом, в октаэдре  $\text{Re}_6$  остается 24 электрона на образование двенадцати ковалентных связей металл — металл (по два электрона на каждое ребро октаэдра). Формальный порядок связи в октаэдре  $\text{Re}_6$  равен единице.

В последнее время был получен целый ряд октаэдрических теллуругалогенидных комплексов рения, причем большинство из них не имеет аналогов в химии серо- и селенсодержащих кластеров. Отметим, что для октаэдрических кластеров характерно образование халькогалогенидных комплексов, в которых кластерное ядро  $[\text{Re}_6\text{Q}_{8-x}\text{X}_x]$  содержит смешанные разновалентные лиганды ( $\text{Q}^{2-}$  и  $\text{X}^-$ ); подобное замещение двухзарядных халькогенидных ионов  $\text{Q}^{2-}$  ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Te}^{2-}$ ) однозарядными галогенид-ионами  $\text{X}^-$  ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), естественно, приводит к изменению заряда кластерного ядра, который можно определить простой формулой  $[\text{Re}_6\text{Q}_{8-x}\text{X}_x]^{(2+x)+}$ .

Основные кристаллографические данные для теллуросодержащих октаэдрических комплексов приведены в табл. 1, длины связей в кластерном фрагменте  $[\text{Re}_6\text{Te}_8]$  — в табл. 4.

Ниже последовательно рассматриваются все известные теллуросодержащие октаэдрические комплексы рения.

*Халькогенидные  
теллуросодержащие комплексы рения*

Теллурид рения  $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$  был первым структурно охарактеризованным теллуросодержащим октаэдрическим комплексом рения [42, 43]. Его можно описать кристаллохимической формулой  $\{[\text{Re}_6\text{Te}_8]\text{Te}_6\}$ , из которой хорошо видно, что в структуре имеется три типа неэквивалентных атомов теллура (рис. 9). Восемь атомов теллура расположены в вершинах куба  $\text{Te}_8$ , в который вписан октаэдр  $\text{Re}_6$ . Каждый из шести атомов рения кластерного фрагмента  $[\text{Re}_6\text{Te}_8]$  дополнительно

Т а б л и ц а 4

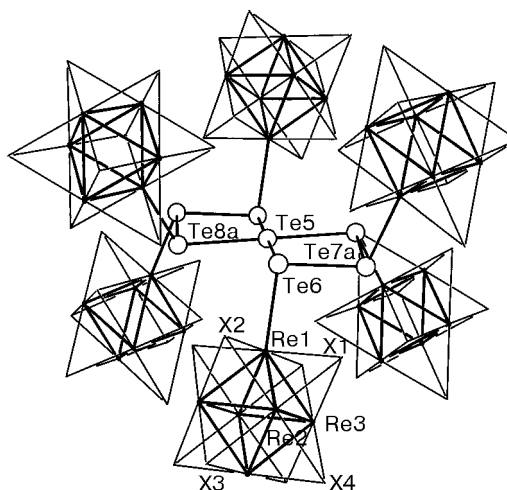
Межатомные расстояния в кластерном ядре  $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Te})_8]$ 

Соединение	Re — Re, Å	Re — $\mu_3\text{-Te}$ , Å	Ссылка
$\text{Re}_6\text{Te}_{15}$	2,667(2)–2,682(2)	2,678(3)–2,709(3)	[42]
$\text{Re}_6\text{Te}_8\text{Cl}_{10}$	2,629(2)–2,666(2)	2,634(3)–2,711(3)	[61]
$\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$	2,674(2)–2,691(2)	2,669(2)–2,699(2)	[63]
$\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$	2,684(3)–2,695(3)	2,648(3)–2,722(3)	[63]
$\text{Re}_6\text{Te}_{14}\text{Br}_{14}$	2,666(3)–2,677(4)	2,638(5)–2,668(3)	[61]
$\text{Re}_6\text{Te}_{14}\text{I}_{14}$	2,690(1)–2,700(1)	2,689(1)–2,698(1)	[62]
$(\text{Me}_4\text{N})_4\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6$	2,673(1)–2,690(1)	2,683(9)–2,705(1)	[48]
$\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,674(1)–2,698(1)	2,689(1)–2,708(1)	[47]
$\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2,671(2)–2,691(2)	2,708(1)–2,713(2)	[47]

Рис. 9. Структура  $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$  [ 42 ]

координирован атомами теллура, являющимися концевыми по отношению к атомам рения, образуя типичный для октаэдрических кластеров металлов начала переходных рядов комплекс  $\{[\text{Re}_6\text{Te}_8]\text{Te}_6\}$ . В теллуриде рения кластерные комплексы  $\{[\text{Re}_6\text{Te}_8]\text{Te}_6\}$  связаны  $\mu_4$ -мостиковыми атомами теллура в полимерную структуру с общей формулой  $\{[\text{Re}_6\text{Te}_8]\text{Te}_6\}\text{Te}$ .

Изучено взаимодействие теллурида рения с элементарными серой и селеном. Было установлено, что такое взаимодействие сопровождается замещением только  $\mu_3$ -атомов теллура в кластерном ядре  $[\text{Re}_6\text{Te}_8]$  на атомы серы или селена, при этом строение комплекса остается тем же [ 44, 45 ]. Подобные фазы переменного состава можно интерпретировать как твердые растворы замещения типа  $[\text{Re}_6\text{Te}_{8-x}\text{S}_x]\text{Te}_7$  и  $[\text{Re}_6\text{Te}_{8-x}\text{Se}_x]\text{Te}_7$ .



#### Теллуроцианидные комплексы рения

Недавно было установлено [ 46 — 48 ], что при взаимодействии теллурида рения  $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$  с расплавом KCN образуется соль состава  $\text{K}_4\{[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{CN})_6\}$  по реакции



Образование соли подобного состава определяется кластерной природой теллурида рения, рассмотренного выше. При взаимодействии  $[\text{Re}_6\text{Te}_8]\text{Te}_7$  с KCN кластерное ядро  $[\text{Re}_6\text{Te}_8]^{2+}$  как бы "вырезается" из теллурида рения и преобразуется в кластерный анион  $\{[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{CN})_6\}^{4-}$ . В кластерном анионе кластерное ядро  $[\text{Re}_6\text{Te}_8]$  имеет такое же строение, как и в исходном  $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ ; дополнительно каждый атом рения координирован одним концевым лигандом  $\text{CN}^-$  (рис. 10).

Аналогичным образом ведут себя и твердые растворы  $[\text{Re}_6\text{Te}_{8-x}\text{S}_x]\text{Te}_7$  и  $[\text{Re}_6\text{Te}_{8-x}\text{Se}_x]\text{Te}_7$ , которые в реакциях с KCN дают сложные соли типа  $\text{K}_4\{[\text{Re}_6\text{Te}_{8-x}\text{Y}_x](\text{CN})_6\}$ , где  $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ . Соли такого состава могут быть получены и из теллурида рения  $[\text{Re}_6\text{Te}_8]\text{Te}_7$ , если вместо KCN использовать смеси KCN с серой или селеном. Подобный же результат можно получить, если провести реакцию  $\text{K}_4\{[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{CN})_6\}$  с расплавами серы или селена. В обоих случаях более нуклеофильные лиганды —  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{Se}^{2-}$  — вытесняют из кластерного ядра теллурид-ионы  $\text{Te}^{2-}$ . При этом в зависимости от соотношения реагирующих веществ можно получить кластерные ядра со смешанными лигандами различного состава  $[\text{Re}_6\text{Te}_{8-x}\text{Y}_x]$ , где  $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ;  $0 \leq x \leq 8$ .

Структурно охарактеризованы три соли с теллуроцианидным кластерным анионом  $\{[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{CN})_6\}^{4-}$  —  $\text{Ba}_2\{[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{CN})_6\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_4\{[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{CN})_6\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [ 47 ] и  $(\text{Me}_4\text{N})_4\{[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{CN})_6\}$  [ 48 ]. Строение аниона во всех этих солях одинаково (см. рис. 10). Октаэдр из атомов рения (длины связей  $\text{Re} - \text{Re}$  лежат в интервале 2,671 — 2,698 Å и практически не меняются при переходе от одного соединения к другому) координирован атомами теллура по  $\mu_3$ -типу (длины связей

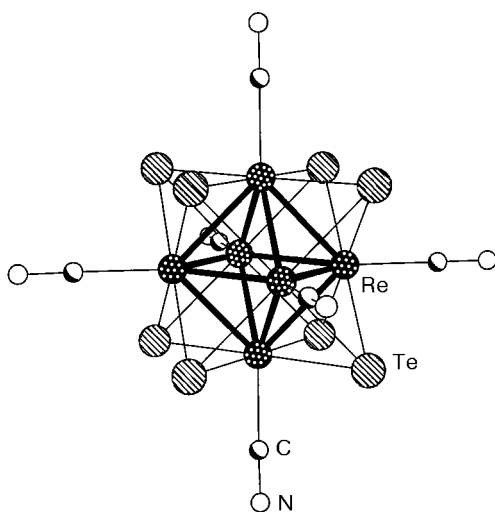


Рис. 10. Строение аниона  $\{[Re_6Te_8](CN)_6\}^{4-}$  [ 48 ]

Re—Te 2,683 — 2,713 Å), которые образуют куб. Апикальные цианидные лиганды образуют внешний координационный октаэдр.

Проведены первые исследования строения халькоцианидных солей со смешанными халькогенидными лигандами в кластерном ядре [ 49, 50 ]. Так, например, изучение кристаллической структуры соли состава  $Cs_3K\{[Re_6Te_{1,32}S_{6,68}](CN)_6\}$  показало, что в кластерном ядре октаэдр  $Re_6$  координирован шестью атомами серы и двумя смешанными

лигандами  $Y = Te_{0,66}S_{0,34}$ , находящимися в *транс*-положении [ 49 ]. Было высказано предположение, что данный комплекс можно представить как твердый раствор *транс*-форм  $Cs_3K\{[Re_6Te_2S_6](CN)_6\} \cdot 0,5Cs_3K\{[Re_6S_8](CN)_6\}$ . Однако более детальных данных о строении подобных комплексов из рентгенографических исследований твердого тела получить не удалось.

Между тем весьма интересно получить более детальную картину процессов образования и строения таких фаз переменного состава, в том числе важно выяснить, каким образом происходит замещение атомов теллура в кластерном ядре, образуются ли какие-либо предпочтительные формы, каково их строение и т.п.

Халькоцианидные соли, содержащие кластерное ядро со смешанными халькогенидными лигандами  $[Re_6Te_{8-x}Y_x]$ , оказались хорошо растворимыми в воде, что позволило провести исследование водных растворов солей методом ЯМР на ядрах  $^{77}Se$  и  $^{125}Te$  [ 51 ]. Метод ЯМР оказался высокоинформативным для исследования состава и локальной симметрии окружения кластера  $Re_6$ , а также для идентификации различных химических форм.

Полученные результаты оказались несколько неожиданными. Так, например, установлено, что при взаимодействии KCN с  $[Re_6Te_{8-x}Se_x]Te_7$  при любом значении  $x$  продукты реакции содержат набор различных кластерных анионов (и их геометрических изомеров):  $\{[Re_6Te_8](CN)_6\}^{4-}$ ,  $\{[Re_6Te_7Se](CN)_6\}^{4-}$ ,  $\{[Re_6Te_6Se_2](CN)_6\}^{4-}$ ,  $\{[Re_6Te_5Se_3](CN)_6\}^{4-}$ ,  $\{[Re_6Te_4Se_4](CN)_6\}^{4-}$ ,  $\{[Re_6Te_3Se_5](CN)_6\}^{4-}$ ,  $\{[Re_6Te_2Se_6](CN)_6\}^{4-}$ ,  $\{[Re_6TeSe_7](CN)_6\}^{4-}$ ,  $\{[Re_6Se_8](CN)_6\}^{4-}$ . Аналогичная картина наблюдается и для системы с кластерным ядром  $[Re_6Te_{8-x}S_x]$ . Эти данные позволяют сделать уверенное предположение, что твердые растворы замещения  $[Re_6Te_{8-x}S_x]Te_7$  и  $[Re_6Te_{8-x}Se_x]Te_7$  также построены из кластерных ядер  $[Re_6Te_{8-x}Y_x]$  различного состава и геометрии.

Таким образом, полученные результаты показывают, что фазы переменного состава типа  $[Re_6Te_{8-x}S_x]Te_7$  и  $[Re_6Te_{8-x}Se_x]Te_7$  с точки зрения физико-химического описания можно рассматривать как твердые растворы замещения: они кристаллизуются в одной и той же кристаллической решетке, изменения параметров которой удовлетворительно подчиняются правилу Вегарда. Однако детальное изучение строения этих фаз (с "вырезанием" кластерных ядер, переводом их в кластерные анионные комплексы и изучением последних методом ЯМР) продемонстрировало, что структурное исследование твердого тела методом рентгеновской дифракции дает только усредненную картину. В действительности данные фазы с различными

значениями  $x$  представляют собой совокупность статистически разупорядоченных химических форм разного состава и их изомеров.

**Комплексы  $(PPh_4)Re_6Te_5Br_9$  и  $(Pr_4N)_2Re_6Te_6Br_8$  с теллуругалогенидными октаэдрическими анионами**

Одним из эффективных методов синтеза кластерных соединений является "конденсация" кластерных фрагментов в более высокоядерные кластеры. Было показано [52], что трибромид рения  $Re_3Br_9$ , содержащий треугольный кластер  $Re_3$ , является прекрасным предшественником для синтеза октаэдрических кластеров рения. Недавно с использованием  $Re_3Br_9$  в качестве прекурсора в реакциях с теллуридом лития и со смесью теллура и цианистого калия были синтезированы новые теллуробромидные комплексы рения, содержащие октаэдрические кластерные анионы  $\{[Re_6Te_6Br_2]Br_6\}^{2-}$  и  $\{[Re_6Te_5Br_3]Br_6\}^-$  соответственно [53]. Полученные результаты можно рассматривать как образование октаэдров  $Re_6$  в результате димеризации треугольных кластеров  $Re_3$  с одновременным замещением части атомов брома на атомы теллура.

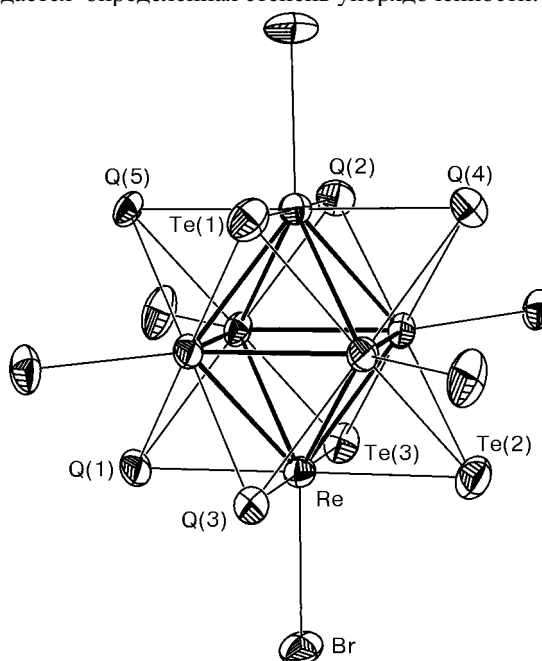
Оба комплекса характеризуются типичным для октаэдрических кластеров строением, структура аниона  $\{[Re_6Te_6Br_2]Br_6\}^{2-}$  представлена на рис. 11. В кластерном ядре атомы рения образуют почти правильный октаэдр, в котором длины связей  $Re - Re$  варьируются в интервале 2,65—2,68 Å для комплекса  $(Pr_4N)_2Re_6Te_6Br_8$  и 2,64—2,65 Å для комплекса  $(PPh_4)Re_6Te_5Br_9$ . Октаэдр  $Re_6$  вписан в искаженный куб, образованный атомами теллура и брома, координированными к атомам рения по  $\mu_3$ -типу. Интересно отметить, что если в комплексе  $(PPh_4)Re_6Te_5Br_9$  распределение атомов теллура и атомов брома близко к статистическому по всем восьми позициям (длины связей  $Re - Q$  варьируются в интервале 2,647—2,650 Å), что является весьма типичным для такого типа соединений, то в комплексе  $(Pr_4N)_2Re_6Te_6Br_8$  наблюдается определенная степень упорядоченности:

три  $\mu_3$ -позиции заняты атомами теллура (длины связей  $Re - Te$  2,663—2,692 Å), в то время как по двум другим  $\mu_3$ -позициям атомы теллура и атомы брома распределены в соотношении, близком к 3:1, а по трем оставшимся — как 1:1 (длины связей  $Re - Q$  2,653—2,693 Å) (см. рис. 11).

Рис. 11. Строение аниона  $\{[Re_6Te_6Br_2]Br_6\}^{2-}$  в комплексе  $(Pr_4N)_2Re_6Te_6Br_8$ .

Разупорядоченные  $\mu_3$ -позиции в кластерном фрагменте  $[Re_6(\mu_3-Te)_3(\mu_3-Q)_3]$  уточнены со следующим распределением: Q(1) — Te 0,72(4), Br 0,28(4); Q(2) — Te 0,73, Br 0,27(4); Q(3) — Te 0,43(3), Br 0,57(4); Q(4) — Te 0,54(4), Br 0,46(4);

Q(5) — Te 0,58(3), Br 0,42(4) [53]



Можно предположить, что кристалл  $(Pr_4N)_2Re_6Te_6Br_8$  представляет собой смесь изомеров с определенной степенью упорядоченности их упаковки в структуре. Однако, по-видимому, реальная ситуация более сложная, чем та, которую можно получить из уточнения занятости позиций. Кроме того, каждый атом рения обоих комплексов дополнительно координирован апикальными атомами брома с длинами связей  $Re - Br$ , лежащих в интервале  $2,558 - 2,594 \text{ \AA}$  для комплекса  $(Pr_4N)_2Re_6Te_6Br_8$  и  $2,531 - 2,539 \text{ \AA}$  для комплекса  $(PPh_4)Re_6Te_5Br_9$ .

Два комплекса  $(n-Bu_4N)_2\{[Re_6Se_5TeCl_2]Cl_6\}$  и  $(n-Bu_4N)_3\{[Re_6Se_5Te_2Cl]Cl_6\}$ , содержащие сложные кластерные ядра со смешанными лигандами — атомы халькогенов (Se/Te) и атомы хлора — получены взаимодействием тиохлоридного октаэдрического кластера  $(n-Bu_4N)\{[Re_6Se_5Cl_3]Cl_6\}$  с  $[(CH_3)_3Si]_2Te$  [ 54 ]. В ходе реакции происходит замещение  $\mu_3$ -мостиковых атомов хлора кластерного ядра на один или два атома теллура. Для комплекса  $(n-Bu_4N)_2\{[Re_6Se_5TeCl_2]Cl_6\}$  определена структура. Трудности в исследовании строения подобных комплексов связаны с проблемой разупорядоченности уже трех различных лигандов (Se, Te, Cl) в кластерном ядре  $[Re_6Se_5TeCl_2]$ . Уточнение заселенности дало следующую картину для четырех независимых позиций: две позиции статистически заняты атомами трех сортов (Se, Te, Cl); в третьей присутствуют хлор и теллур, половина и удвоенное количество от теоретического соответственно. Четвертая позиция свободна от теллура и занята примерно половина на половину атомами селена и хлора. Композиционный состав подтвержден данными элементного анализа и масс-спектрометрии. Образование второго комплекса установлено из данных масс-спектрометрии.

#### Молекулярные теллуругалогениды рения $Re_6Te_4X_{10}$ (X = Cl, Br)

Теллуробромид рения  $Re_6Te_4Br_{10}$  впервые был получен достаточно давно взаимодействием теллурида рения с бромом при комнатной температуре [ 55 ]. Позднее был предложен способ синтеза из трибромида рения [ 56 ].  $Re_6Te_4Cl_{10}$  получен недавно взаимодействием  $ReCl_5$  с элементарным теллуrom [ 57 ]. Оба соединения изоструктурны между собой, а также ранее известным тио- и селеногалогенидам рения аналогичного состава  $Re_6Q_4X_{10}$  (Q = S, Se; X = Cl, Br) [ 58 — 60 ].

Теллуругалогениды рения — это молекулярные кристаллы, которые можно описать кристаллохимической формулой  $[Re_6Te_4X_4]X_6$  (X = Cl, Br) (рис. 12). Два

независимых кластерных фрагмента находятся в центрах инверсии. Октаэдр  $Re_6$  вписан в куб, образованный из четырех атомов теллура и четырех атомов галогена, статистически распределенных по всем восьми вершинам куба [ 56 ].

В табл. 5 приведены длины связей  $Re -$  концевой атом галогена для всей исследованной серии теллуругалогенидных ком-

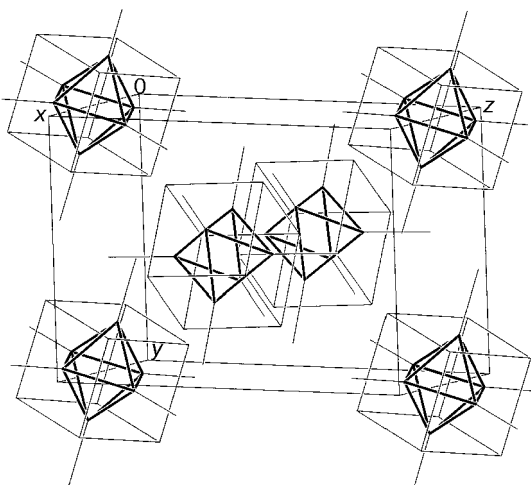


Рис. 12. Упаковка в кристалле комплекса  $Re_6Te_4Br_{10}$  [ 56 ]

Т а б л и ц а 5

Расстояния Re — X <sub>конц</sub> (X = Cl, Br)		
Соединение	Re — X <sub>конц</sub>	Ссылка
[Re <sub>6</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> ]Cl <sub>6</sub>	2,325(6)–2,353(5)	[57]
[Re <sub>6</sub> Te <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> ](TeCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	2,349(9)–2,407(8)	[61]
[Re <sub>6</sub> Te <sub>4</sub> Br <sub>4</sub> ]Br <sub>6</sub>	2,496(3)–2,528(3)	[56]
(PPh <sub>4</sub> )[Re <sub>6</sub> Te <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> ]Br <sub>6</sub>	2,531(4)–2,539(5)	[53]
(Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Re <sub>6</sub> Te <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> ]Br <sub>6</sub>	2,558(5)–2,594(6)	[53]

плексов. Хорошо видно, что эти расстояния увеличиваются с ростом числа атомов теллура в кластерном ядре. Ранее аналогичный факт отмечался для тибромидных кластерных комплексов рения [ 52, 54 ].

#### [Re<sub>6</sub>Te<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>](TeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>

[Re<sub>6</sub>Te<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>](TeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> получен при взаимодействии ReCl<sub>5</sub> с элементарным теллуrom при температуре 450 °С [ 61 ]. Комплекс содержит октаэдр Re<sub>6</sub>, вписанный в псевдокуб Te<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>. Наиболее интересной особенностью данного соединения является то, что в то время как в абсолютном большинстве известных октаэдрических комплексов рения, содержащих кластерные ядра со смешанными лигандами типа [Re<sub>6</sub>Q<sub>(4+q)</sub>X<sub>(4-q)</sub>] (Q = S, Se, Te; X = Cl, Br; q = 1 — 4), вершины куба статистически заняты атомами Q и X, в структуре [Re<sub>6</sub>Te<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>](TeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> такого типа разупорядоченности не наблюдается. Шесть вершин куба Te<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> заняты только атомами теллура, две других — только атомами хлора (рис. 13). Четыре атома рения октаэдра Re<sub>6</sub>, связанные хотя бы с одним из μ<sub>3</sub>-атомов хлора, дополнительно координированы терминальными атомами хлора; два других атома рения, координированные исключительно μ<sub>3</sub>-атомами теллура, имеют в качестве апикальных нейтральные лиганды TeCl<sub>2</sub>.

#### [Re<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>(TeX<sub>2</sub>)<sub>6</sub>X<sub>2</sub> (X = Br, I)

Получены октаэдрические теллуругалогенидные комплексы рения [Re<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>](TeX<sub>2</sub>)<sub>6</sub>X<sub>2</sub>, содержащие бром и иод. Теллуробромид был получен взаимодействием трибромидом рения с элементарным теллуrom [ 61 ], а теллуроиодид — реакцией теллурида рения с элементарным иодом при температуре 450 °С [ 62 ]. Несмотря на одинаковое строение кластеров, их кристаллические решетки не изоструктурны: теллуробромид кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр.  $R\bar{3}$ ), а теллуроиодид — в триклинной сингонии (пр. гр.  $P\bar{1}$ ). Соединения содержат кластер Re<sub>6</sub>, вписанный в куб из атомов теллура, координированных по μ<sub>3</sub>-типу к каждой грани Re<sub>3</sub>; каждый атом рения дополнительно координирован нейтральным лигандом TeX<sub>2</sub> (X = Br, I) (рис. 14). Эти данные

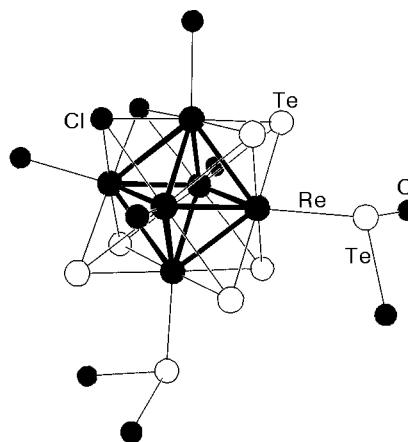


Рис. 13. Строение комплекса [Re<sub>6</sub>Te<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>](TeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> [ 61 ]

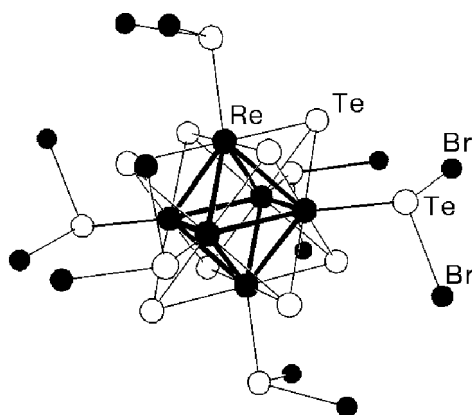


Рис. 14. Строение комплекса  
 $[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{TeBr}_2)_6\text{Br}_2$  [ 61 ]

хорошо согласуются с рассмотренным выше теллурахлоридом рения  $[\text{Re}_6\text{Te}_6\text{Cl}_2](\text{TeCl}_2)_2\text{Cl}_4$ . Однако здесь мы имеем кластерное ядро  $[\text{Re}_6\text{Te}_8]$ , в котором все шесть атомов рения координированы только  $\mu_3$ -атомами теллура, и в результате все шесть атомов рения имеют лиганд  $\text{TeX}_2$ , образуя катионный кластер  $\{[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{TeX}_2)_6\}^{2+}$ .

### $[\text{Re}_6\text{Te}_8][\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]$ и $[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{Te}_6)(\text{TeCl}_3)_2$

Два новых октаэдрических комплекса рения с необычными аналитическими формулами  $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$  и  $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$  были получены в одной реакции при взаимодействии  $\text{ReCl}_5$  с элементарным теллуром в мольном соотношении 1:3 при температуре 450 °С [ 63 ]. В реакции получены два типа монокристаллов, и оба они были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа.

$\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$  можно описать в виде  $[\text{Re}_6\text{Te}_8][\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]$ , поскольку соединение содержит кластерное ядро  $[\text{Re}_6\text{Te}_8]^{2+}$ , характерное для октаэдрических комплексов рения, и необычный сложный лиганд  $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$ . В кластерном ядре  $[\text{Re}_6\text{Te}_8]$  длины связей  $\text{Re} - \text{Re}$  изменяются в интервале 2,674 — 2,691 Å и длины связей  $\text{Re} - (\mu_3\text{-Te})$  — от 2,669 до 2,699 Å, что хорошо согласуется с данными для других аналогичных комплексов. Дополнительно к четырем  $\mu_3\text{-Te}$ -лигандам, каждый атом рения координирован необычным лигандом  $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$ . В свою очередь каждый лиганд  $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$  связан с шестью кластерными ядрами  $[\text{Re}_6\text{Te}_8]$  (рис. 15); такая координация приводит к соотношению  $[\text{Re}_6\text{Te}_8]^{2+} : [\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-} = 1:1$ . В результате образуется трехмерная структура. Лиганд  $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$  имеет сложное строение и, в свою очередь, может быть разбит на два компонента: центральный фрагмент  $\text{Te}_2\text{Cl}_9$ , состоящий из пары сочлененных по грани октаэдров  $\text{TeCl}_6$ , и фрагментов  $\text{Te}_2\text{Cl}_3$ , являющихся мостиковыми между центральным фрагментом  $\text{Te}_2\text{Cl}_9$  и двумя кластерами  $\text{Re}_6\text{Te}_8$ .

$\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$  может быть представлен как  $[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{Te}_6)(\text{TeCl}_3)_2$ , поскольку он состоит из кластерных ядер  $[\text{Re}_6\text{Te}_8]^{2+}$ , соединенных лигандами  $\text{Te}_6$  и  $\text{TeCl}_3^-$ . Два атома рения в *транс*-положении на вертикали октаэдра  $\text{Re}_6$  координированы лигандами  $\text{TeCl}_3^-$  (рис. 16). Четыре других атома рения координированы нейтраль-

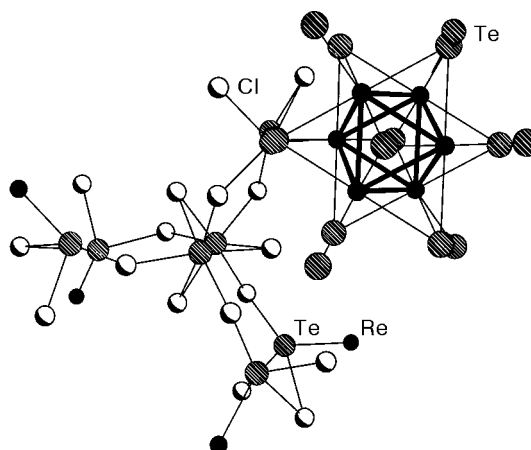


Рис. 15. Строение комплекса  
 $[\text{Re}_6\text{Te}_8][\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]$  [ 63 ]



Рис. 16. Строение комплекса  $[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{Te}_6)(\text{TeCl}_3)_2$ , проекция  $[001]$  [63]

ными циклическими лигандами  $\text{Te}_6$  (рис. 17). Лиганды  $\text{Te}_6$  имеют конформацию кресла с расстояниями  $\text{Te} - \text{Te}$  от 2,762 до 2,899 Å.

Данный комплекс является первым примером соединения с нейтральным лигандом  $\text{Te}_6$ . Интересно отметить, что свободная молекула  $\text{Te}_6$  также неизвестна. Нейтральная молекула  $\text{S}_6$  имеет конформацию кресла [64], такое же строение установлено для нейтрального лиганда  $\text{Se}_6$  в недавно полученных комплексах  $\text{PdX}_2(\text{Se}_6)$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [65]. В  $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$  каждый лиганд  $\text{Te}_6$  координирует четыре кластерных фрагмента  $\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{TeCl}_3)_2$  (длины связей  $\text{Re} - \text{Te}$  2,697 и 2,707 Å), образуя двумерную сетку (рис. 17). В лиганде  $\text{TeCl}_3^-$  имеется два типа расстояний  $\text{Te} - \text{Cl}$ : два коротких (2,387 и 2,433 Å) и одно длинное 2,817 Å. Атом хлора, связанный более длинной связью  $\text{Te} - \text{Cl}$ , взаимодействует с  $\text{Te}^{2+}$ -центром лиганда

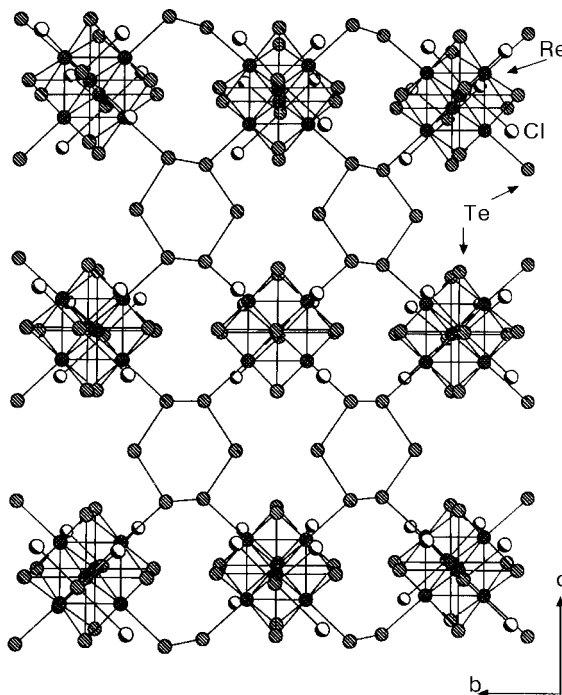
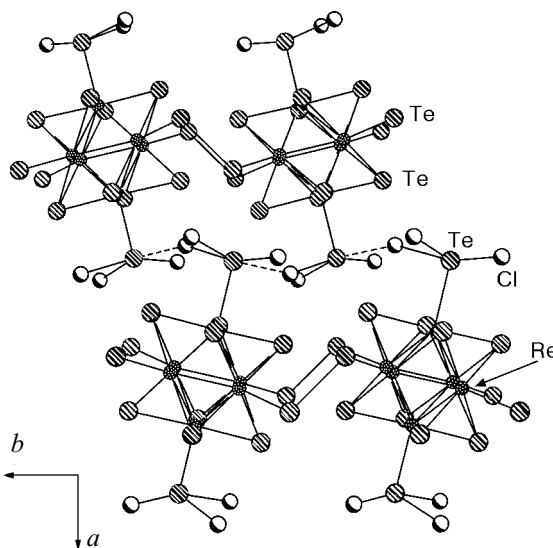


Рис. 17. Строение комплекса  $[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{Te}_6)(\text{TeCl}_3)_2$ , проекция  $[100]$  [63]

TeCl<sub>3</sub><sup>-</sup> из другого слоя, формируя таким образом плоскоквадратное окружение вокруг Te<sup>2+</sup>-центра (Cl<sub>3</sub>Te···Cl 3,028 Å, Cl — Te — Cl 84,5 — 101,0°).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perrin A., Sergent M. // *New J. Chem.* – 1988. – **12**, N 6 – 7. – P. 337 – 356.
2. Федоров В.Е., Мищенко А.В., Федин В.П. // *Усп. химии.* – 1985. – **54**, № 4. – С. 694 – 719.
3. Roof L.C., Kolis J.W. // *Chem. Rev.* – 1993. – **93**, N 3. – P. 1037 – 1080.
4. Dance I., Fisher K. // *Progress. Inorg. Chem.* – 1994. – **41**. – P. 637 – 803.
5. Saito T. // *Early transition metal clusters with  $\pi$ -donor ligands* / Ed. M.H. Chisholm. – VCH Publishers, Inc., 1995. – P. 63 – 164.
6. *Сверхпроводимость в тройных соединениях.* В 2-х т. / Под ред. Э. Фишера, М. Мейпла, пер. с англ. – М.: Мир, 1985.
7. Beck J. // *Angew. Chem. Intern. Engl.* – 1994. – **33**. – P. 163 – 172.
8. Deng S., Zhuang H., Lu. C. et al. // *Acta Crystallogr.* – 1993. – **C49**. – P. 1135 – 1137.
9. Tremel W. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1992. – P. 709 – 710.
10. Leist A., Tremel W. // *Angew. Chem. Intern. Engl.* – 1993. – **32**. – P. 1751 – 1752.
11. Liu S., Huang D., Huang C., Huang J. // *Polyhedron.* – 1996. – **15**, N 13. – P. 2295 – 2297.
12. Harris S. // *Ibid.* – 1989. – **8**, N 24. – P. 2843 – 2882.
13. Holm R.H. // *Adv. Inorg. Chem.* – 1992. – **38**. – P. 1 – 71.
14. Shibahara T. // *Coord. Chem. Rev.* – 1993. – **123**. – P. 73 – 147.
15. Laing M., Kiernan P.M., Griffith W.P. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1977. – P. 221 – 222.
16. Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Федин В.П., Миронов Ю.И. // *Журн. структур. химии.* – 1994. – **35**, № 1. – С. 157 – 159.
17. Fedorov V.E., Mironov Yu.V., Fedin V.P. et al. // *Acta Crystallogr.* – 1996. – **C52**. – P. 1065 – 1067.
18. Федоров В.Е., Евстафьев В.К., Кирик С.Д., Мищенко А.В. // *Журн. неорганич. химии.* – 1981. – **26**, № 10. – С. 2701 – 2707.
19. Perrin C., Chevrel R., Sergent M. // *C.R. Acad. Sci.* – 1975. – **C280**. – P. 949 – 951.
20. Perrin C., Chevrel R., Sergent M. // *Ibid.* – **C281**. – P. 23 – 25.
21. Mironov Y.V., Albrecht-Schmitt T.E., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* – 1997. – **36**. – P. 944 – 946.
22. Schulz Long E., Abram U., Strähle J. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1996. – **622**. – P. 251 – 253.
23. Fernholt L., Haaland A., Volden H.V., Kniep R.J. // *Mol. Struct.* – 1985. – **128**. – P. 29 – 31.
24. Rogers M.T., Spurr R.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1947. – **69**. – P. 2102 – 2103.
25. Fedin V.P., Imoto H., Saito T. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1995. – P. 1559 – 1560.
26. Fedin V.P., Fedorov V.E., Imoto H., Saito T. // *Polyhedron.* – 1997. – **16**. – P. 995 – 998.
27. Mironov Y.V., Ibers J.A. // *Polyhedron* (in press).
28. Fedin V.P., Elsegood M.R.J., Clegg W., Sykes A.G. // *Ibid.* – 1996. – **15**. – P. 485 – 488.
29. Muller A., Krickemeyer E., Eltzner W. et al. // *Angew. Chem., Intern. Engl.* – 1994. – **33**. – P. 770.
30. Миронов Ю.В., Вировец А.В., Артемкина С.Б., Федоров В.Е. // *Журн. структур. химии.* – 1999. – **40**. – С. 374 – 379.
31. Mironov Y.V., Albrecht-Schmitt T.E., Ibers J.A. // *Z. Krist. – New Crystal Structures.* – 1997. – **212**. – P. 308.
32. Mironov Y.V., Virovets A.V., Artjemkina S.B., Fedorov V.E. // *Angew. Chem. Intern. Engl.* – 1998. – **37**. – P. 2507 – 2509.
33. Mironov Y.V., Pell M.A., Albrecht-Schmitt E., Ibers J.A. // *Inorg. Chem. Acta.* – 1998 (in press).
34. Müller A., Krickemeyer E., Bögge H. // *Angew. Chem. Intern. Engl.* – 1986. – **25**. – P. 272 – 273.
35. Müller A., Krickemeyer E., Bögge H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1987. – **554**. – P. 61 – 78.
36. Yaghi O.M., Scott M.J., Holm R.H. // *Inorg. Chem.* – 1992. – **31**. – P. 4778 – 4784.
37. Long J.R., Williamson A.S., Holm R.H. // *Angew. Chem. Intern. Engl.* – 1995. – **34**. – P. 226 – 229.
38. Gabriel J.-C., Boubekeur K., Batail P. // *Inorg. Chem.* – 1993. – **32**. – P. 2894 – 2900.
39. Uriel S., Boubekeur K., Batail P. et al. // *Ibid.* – 1995. – **34**. – P. 5307 – 5313.

40. Long J.R., McCarty L.S., Holm R.H. // J. Amer. Chem. Soc. – 1996. – **118**. – P. 4603 – 4616.
41. Zheng Z., Long J.R., Holm R.H. // Ibid. – 1997. – **119**. – P. 2163 – 2171.
42. Klaiber F., Petter W., Hulliger F. // J. Sol. St. Chem. – 1983. – **46**. – P. 112 – 120.
43. Fedorov V.E., Podberezskaya N.V., Mischenko A.V. et al. // Mater. Res. Bull. – 1986. – **21**. – P. 1335 – 1342.
44. Федоров В.Е., Миронов Ю.И., Миронов Ю.В. и др. // Журн. неорганической химии. – 1998. – **43**. – С. 1916 – 1920.
45. Harbrecht B., Selmer A. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1994. – **620**. – P. 1861 – 1866.
46. Fedorov V.E., Mironov Yu.V., Fedin V.P. et al. // Proc. of IUPAC CHEMRAWN IX World Conference on the Role of Advanced Materials in Sustainable Development, Seoul. – 1996. – P. 267 – 274.
47. Имото Х., Наумов Н.Г., Вировец А.В. и др. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**. – С. 881 – 889.
48. Mironov Yu.V., Cody J.A., Albrecht-Schmitt E., Ibers J.A. // J. Amer. Chem. Soc. – 1997. – **119**. – P. 493 – 498.
49. Mironov Yu.V., Virovets A.V., Fedorov V.E. et al. // Polyhedron. – 1995. – **14**. – P. 3171 – 3173.
50. Slougui A., Mironov Yu.V., Perrin A., Fedorov V.E. // Croatica Chem. Acta. – 1995. – **68**. – P. 885 – 890.
51. Федоров В.Е., Ткачев С.В., Наумов Н.Г. и др. // Журн. неорганической химии. – 1998 (в печати).
52. Fedin V.P., Imoto H., Saito T. et al. // Polyhedron. – 1996. – **15**. – P. 1229 – 1233.
53. Миронов Ю.В., Федоров В.Е., Пелл М.А., Айберс Д.А. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, № 5. – С. 744 – 750.
54. Uriel S., Boubekeur K., Batail P. et al. // Inorg. Chem. – 1995. – **34**. – P. 5307 – 5313.
55. Опаловский А.А., Федоров В.Е., Лобков Е.У., Эренбург Б.Г. // Журн. неорганической химии. – 1971. – **16**, № 11. – P. 3175 – 3177.
56. Yarovoi S.S., Mironov Yu.I., Mironov Yu.V. et al. // Mat. Res. Bull. – 1997. – **32**, N 9. – P. 1271 – 1277.
57. Mironov Y.V., Cody J.A., Ibers J.A. // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. – 1996. – **52**. – P. 281 – 283.
58. Leduc L., Perrin A., Sergent M. // C.R. Acad. Sci., Paris, ser.II. – 1983. – **296**. – P. 961.
59. Федоров В.Е., Мищенко А.В., Колесов Б.А. и др. // Координац. химия. – 1985. – **11**. – P. 1701 – 1706.
60. Leduc L., Perrin A., Sergent M. et al. // Mater. Lett. – 1985. – **3**. – P. 209 – 211.
61. Mironov Y.V., Pell M.A., Ibers J.A. // Inorg. Chem. – 1996. – **35**. – P. 2709 – 2710.
62. Fedin V.P., Fedorov V.E., Imoto H., Saito T. // Polyhedron. – 1997. – **16**. – P. 1615 – 1619.
63. Mironov Y.V., Pell M.A., Ibers J.A. // Angew. Chem. Intern. Engl. – 1996. – **35**. – P. 2854 – 2856.
64. Donohue J., Caron A., Coldish E. // J. Amer. Chem. Soc. – 1961. – **83**. – P. 3748 – 3751.
65. Neimnger K., Rotter H.W., Triele G. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1996. – **622**. – P. 1814 – 1818.

Институт неорганической химии СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 3  
г. Новосибирск 630090

Статья поступила  
13 июля 1998 г.