УДК 546.719

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ Re₃Br₉ С P(CH₂OH)₃: МНОГООБРАЗИЕ СПОСОБОВ КООРДИНАЦИИ ГИДРОКСИМЕТИЛФОСФИНОВЫХ ЛИГАНДОВ К КЛАСТЕРАМ

© 2019 г. А. В. Анюшин¹, П. А. Абрамов^{1, 2}, М. Н. Соколов^{1, 2, 3, *}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия ³Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия *e-mail: caesar@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 28.12.2018 г. После доработки 19.02.2019 г. Принята к публикации 14.03.2019 г.

Взаимодействие $Re_3Br_9 c P(CH_2OH)_3$ (THP) в метаноле в инертной атмосфере приводит к образованию нового кластерного комплекса состава $[Re_3(\mu_2-Br)_3Br_3(\mu_3-P,O,O-P(CH_2OH)(CH_2O)_2)_2H] \cdot 0.8H_2O \cdot 1.6MeOH$ (I). При доступе воздуха образуется другой продукт, $[{Re_3(\mu_2-Br)_3Br_2(OCH_2)_2PCH_2OP(CH_2OH)_2}_2{(P(CH_2OH)(CH_2O)_2)_2]}$ (II), в котором два треугольных кластера связаны мостиковыми лигандами – депротонированными молекулами THP; помимо этого, каждый кластера тетрадентатно координирован фосфино-фосфинитным лигандом, возникающим в результате окислительной конденсации двух молекул THP (CIF files CCDC 1829565 (I) и 1829566 (II)).

Ключевые слова: рений, кластеры, фосфиновые комплексы, гидрофильные лиганды, кристаллическая структура

DOI: 10.1134/S0132344X19080012

Получение устойчивых водорастворимых (гидрофильных) комплексов переходных металлов с целью их применения в катализе, биологии и медицине является одной из насущных задач современной препаративной координационной химии [1-6]. С этой целью обычно используют фосфиновые лиганды, содержащие гидроксильные или сульфонатные группы в органических заместителях [1, 7]. В частности, *трис*(гидроксиметил)фосфин образует устойчивые водорастворимые комплексы с Pd, Pt, Rh, Re, Ru, Ir [8-12]. Такие комплексы могут найти применение как терапевтические и диагностические агенты, а также катализаторы для "зеленой химии" [13–17]. Возможна координация ТНР и его аналогов к халькогенидным кластерам молибдена, платины, никеля, кобальта, железа, родия [18-26]. Особый интерес представляет синтез комплексов ТНР с рением, учитывая исключительно богатую координационную и кластерную химию этого металла в широком интервале степеней окисления. Катализаторы на основе Re и его соединений (включая кластеры) активны в различных реакциях, включая гидрогенолиз глицерина, восстановление дикарбоновых кислот в диолы, трансформации, затрагивающие фрагменты СН_{*n*}CO₂H, макроциклизация тиоэфиров, гидрогенолиз алканов и др. [27–35].

Интересными объектами в химии рения являются треугольные кластеры {Re₃} с двойной связью рений-рений, к каковым относятся тригалогениды $\operatorname{Re}_{3}X_{9}$ (X = Cl, Br, I) и их производные. Они сыграли важную историческую роль в становлении представления о кратных связях металл-металл и способны вступать в самые разные химические трансформации. Достаточно хорошо изучены комплексы с фосфинами и арсинами, которые легко образуются из Re₃X₉ и соответствующих лигандов и имеют состав $[Re_3X_9(PR_3)_3]$ (X = = Cl, Br; $PR_3 = PMe_3$, PMe_2Ph , $PMePh_2$, PEt_2Ph , PEtPh₂, PPh₃, AsPh₃), [Re₃Cl₉L_{1.5}] и [Re₃Cl₉(η¹-L)₃] (L = бидентатные дифосфины) [36-41]. Логическим шагом было расширить круг этих соединений путем координации Р(СН₂ОН)₃.

В настоящей работе мы сообщаем о двух продуктах взаимодействия THP с Re_3Br_9 – трехъядерном кластере $[Re_3(\mu_2-Br)_3Br_3(\mu_3-P,O,O P(CH_2OH)(CH_2O)_2)_2H] \cdot 0.8H_2O \cdot 1.6CH_3OH$ (I) и "димере", составленном из двух треугольных кластеров $[{Re_3(\mu_2-Br)_3Br_2(\mu_4-P,P,O,O-(OCH_2)_2PCH_2OP (CH_2OH)_2}_2(\mu_2-P,O-(P(CH_2OH)(CH_2O)_2)}_2]$ (II), который содержит редкий тип фосфино-фосфинитного лиганда (HOCH₂)₂PCH₂OP(CH₂OH)₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение Re₃Br₉ синтезировали по опубликованной методике [42]. Остальные реактивы получали из коммерческих источников и использовали без дополнительной очистки. Метанол очищали перегонкой над магнием. Элементный анализ проводили с помощью микроскопа Toshiba TM2000 и CHNS-анализатора vario MICRO cube. Спектры ЯМР ³¹Р{¹Н} записывали на спектрометре BrukerAvance 500 при комнатной температуре относительно 85%-ной H₃PO₄ в качестве внешнего стандарта. Электроспрей масс-спектры получали на приборе OuattroLC (Micromass, Manchester, UK). В качестве газа-осушителя и рабочего газа использовали азот со скоростью потока 400 и 80 мл/ч соответственно. Растворы образцов впрыскивали через шприцевой насос со скоростью 6 мкл/мин. Капиллярное напряжение 3.5 кВ, напряжение в камере варьировали от -10до -60 В. Состав каждого пика определяли сравнением рассчитанной и экспериментальной изотопной картины, используя программу MassLynx 3.5.

Синтез I. Навеску Re_3Br_9 (0.67 г, 0.52 ммоль) помещали в колбу Шленка, растворяли в 10 мл метанола, дегазировали и заполняли аргоном. К полученному раствору добавляли твердый THP (0.40 г, 3.23 ммоль) и перемешивали на магнитной мешалке в атмосфере аргона в течение 2 нед. Окраска раствора постепенно менялась на темнозеленую. Раствор концентрировали под вакуумом и ставили на кристаллизацию. Через 2 нед. выпавшие коричневые кристаллы отделяли декантацией от маточного раствора и промывали холодным диэтиловым эфиром. Выход 0.17 г (25%).

Найдено, %: С 6.21; Н 1.57; Вг 36.08; Re 42.06. Для С_{7.6}Н₂₃О_{8.4}Р₂Вг₆Re₃

вычислено, %: С 6.78; Н 1.72; Вг 35.54; Re 41.41.

Электроспрей масс-спектр (*m*/*z*): 1281.1 (M⁺). Спектр ЯМР ³¹Р{¹H} (CD₃OD; б, м.д.): 36.8.

Синтез II. Навеску Re₃Br₉ (0.10 г, 78.3 µмоль) помещали в колбу Шленка, растворяли в 5 мл метанола, дегазировали и заполняли аргоном. К полученному раствору добавляли твердый THP (0.06 г, 4.70 ммоль) и перемешивали на магнитной мешалке в атмосфере аргона в течение 2 нед. Окраска раствора постепенно менялась на темнозеленую. Раствор концентрировали под вакуумом и на воздухе переносили в ампулу (внутренний диаметр 4 мм) для ЯМР. Ампулу закрывали крышкой и оставляли для кристаллизации. Через 4 нед. Выпавшие зеленые кристаллы отделяли от маточного раствора и промывали диэтиловым эфиром. Выход 0.01 г (11%).

Найдено, %: С 7.49; Н 1.53; Вг 30.42; Re 42.74. Для С₁₆Н₄₀О₁₆Р₆Вг₁₀Re₆ вычислено, %: С 7.41; Н 1.56; Вг 30.84; Re 43.12.

РСА. Дифракционные массивы получены на приборах New Xcalibur (Agilent Technologies) (I, 130 K) и Bruker X8 Apex (II, 100 K) (МоК_а-излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, ϕ - и ω -сканирование узких фреймов 0.5°). Поправка на поглощение введена эмпирически по программам SADABS [43] и SCALE3 ABSPACK (CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.35 (выпущена 13-08-2014 CrysAlis 171.NET)). Структуры решены прямым методом и уточнены методом полноматричного МНК по $|F|^2$ в анизотропном приближении (SHELX 2014/7, ShelXle) [44, 45]. Атомы водорода фиксированы в рассчитанных позициях для СН₂ и ОН-групп в І. Для II атомы водорода гидроксильных групп добавлены к вычисленному из данных РСА составу соединения. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для I и II приведены в табл. 1, основные длины связей для I и II – в табл. 2.

Координаты атомов и другие параметры структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1829565 (I) и 1829566 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam. ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При обработке Re_3Br_9 избытком $P(CH_2OH)_3$ в метаноле без доступа воздуха наблюдается медленная реакция (2 нед.), сопровождающаяся изменением окраски раствора с темно-оранжевой на темно-зеленую. При этом в спектре ЯМР ³¹Р уменьшается интенсивность сигнала исходного ТНР ($\delta = -24.3$ м.д.) с одновременным появлением сигнала при +36.8 м.д., отвечающего координированному ТНР. Кристаллизация приводит к образованию коричневых монокристаллов соединения I состава $[Re_3(\mu_2-Br)_3Br_3(\mu_3-P,O,O P(CH_2OH)(CH_2O)_2)_2H$] · 0.8H₂O · 1.6MeOH (no данным РСА и элементного анализа). Растворы I в метаноле дают тот же сигнал в спектре ЯМР, что и реакционная смесь – один пик при 36.8 м.д. Таким образом, даже при большом мольном избытке ТНР (соотношение кластер : лиган= 1 : 6) реакция протекает с образованием продукта I, в котором к кластерному ядру координированы только два лиганда ТНР. Структура I построена из нейтральных треугольных кластеров $[\text{Re}_{3}(\mu_{2}-\text{Br})_{3}\text{Br}_{3}(\mu_{3}-\text{P}(\text{CH}_{2}\text{OH})(\text{CH}_{2}\text{O})_{2})_{2}\text{H}]$ (puc. 1a), содержащих кластерное ядро $\{\text{Re}_3(\mu_2-Br)_3\}^{6+}$ с

Таблина	1.	Основные	кристаллог	рафичес	кие ланны	е и параме	тры уточн	ения лля с	оелинений І	иI	I٩
таолица.	. .	OCHODIDIC	Kpriciulii01	puppine	Kny guinib	to n nupume			осдинстини		

	Значение					
Параметр	Ι	II				
M	1348.86	2590.60				
Сингония; пр. гр.	Тетрагональная; <i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i>	Моноклинная; С2/с				
a, Å	17.7135(5)	10.1233(4)				
b, Å	17.7135(5)	16.0065(7)				
<i>c</i> , Å	33.5816(12)	28.0801(14)				
β, град	90	98.072(2)				
<i>V</i> , Å ³	10536.8(7)	4505.0(3)				
Ζ	16	4				
μ, мм ⁻¹	23.00	25.20				
Размер кристалла, мм	$0.22 \times 0.06 \times 0.06$	$0.15 \times 0.10 \times 0.06$				
Коррекция поглощения	Мультискан CrysAlisPRO 1.171.38.41 (Rigaku Oxford Diffraction, 2015). Эмпирически, используя сфериче- ские гармоники, согласно алгоритму SCALE3 ABSPACK	Мультискан SADABS (Bruker-AXS, 2004)				
T_{\min}, T_{\max}	0.232, 1.000	0.544, 0.723				
Число измеренных/независимых/ наблюдаемых отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	14231/3346/1750	18023/5159/4163				
R _{int}	0.086	0.050				
Пределы по θ , град	3.8-29.7	2.4–27.5				
$(\sin \theta / \lambda)_{max}, Å^{-1}$	0.697	0.649				
Пределы h, k, l	$-17 \le h \le 22, -24 \le k \le 16, \\ -44 \le l \le 46$	$-10 \le h \le 13, -20 \le k \le 20,$ $-36 \le l \le 36$				
$R(F^2 > 2\sigma(F^2)), wR(F^2); S$	0.060, 0.139; 1.01	0.039, 0.088; 1.02				
Число отражений/уточняемых параметров/ограничений	3346/122/6	5159/244/0				
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^{2}(F_{o}^{2}) + (0.053P)^{2} + 211.8261P], P = (F_{o}^{2} + 2F_{c}^{2})/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0288P)^2 + 154.836P], P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$				
$\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}}$, $e \text{ Å}^{-3}$	5.22/-3.37	2.32/-1.35				

* Использованные программы: CrysAlisPro 1.171.38.41 (Rigaku OD, 2015), APEX2 (Bruker-AXS, 2004), SAINT (Bruker-AXS, 2004), SHELXS2014 (Sheldrick, 2014), SHELXL2014 (Sheldrick, 2014), ShelXle (Hübschle, 2011), CIFTAB-2014 (Sheldrick, 2014).

атомами рения, образующими три эквивалентные двойные связи Re=Re 2.45–2.48 Å. Каждый атом рения имеет координационный полиэдр в виде пентагональной (с учетом связей металл– металл) или тригональной (без учета этих связей) бипирамиды. Помимо двух атомов рения, в координационную сферу металла входят в качестве экваториальных два мостиковых и один концевой атом брома, а в качестве апикальных – либо два атома кислорода (Re(2)), либо атом кислорода и атом фосфора (пара атомов Re(1)). При этом в кластере атомы Re(1) связаны поворотной осью второго порядка, проходящей через атомы Br(4), Re(2) и Br(2). Длины связей Re–(μ_2 -Br), Re–Br, Re–P и Re–O (2.53, 2.58–2.67, 2.36 и 1.99–2.13 Å соответственно) близки к таковым, наблюдаемым в других фосфиновых комплексах [36–41]. Наблюдаемая стехиометрия продукта (отсутствие аниона) требует нейтрализации заряда за счет депротонирования трех координированных гидроксильных групп лигандов THP. По всей видимости, протон находится при одном из атомов кислорода, отвечающих более длинным связям Re(1)–O(2) 2.128(11) Å. Более коротким расстоя-

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å			
	-	I				
Br(1)-Re(1)	2.5802(16)	Br(4)-Re(2)	2.665(2)			
Br(2)-Re(1)	2.5265(19)	O(1)-Re(2)	1.984(10)			
$Br(2)-Re(1)^i$	2.5265(19)	O(2)-Re(1)	2.128(11)			
$Br(3)-Re(1)^i$	2.5302(16)	$P(1)-Re(1)^i$	2.365(4)			
Br(3)-Re(2)	2.5086(14)					
Угол	ω, град	Угол	ω, град			
L						
Re(1)-Br(4)	2.5392(10)	Re(1)–O(1)	2.035(7)			
$\operatorname{Re}(1)-\operatorname{Br}(5)$	2.5289(11)	Re(3)–O(2)	1.956(6)			
Re(1)-Br(7)	2.6135(12)	Re(3)–O(4)	2.053(6)			
Re(2)-Br(5)	2.5300(11)	$\operatorname{Re}(3) - \operatorname{O}(4)^{ii}$	2.205(7)			
Re(2)-Br(6)	2.5547(11)	Re(1)–P(3)	2.409(3)			
Re(2)-Br(8)	2.5496(11)	Re(2)–P(1)	2.339(3)			
Re(3)–Br(4)	2.5385(10)	Re(2)–P(2)	2.477(3)			
$\operatorname{Re}(3)-\operatorname{Br}(6)$	2.5325(10)					

Таблица 2. Основные межатомные расстояния (Å) для I и II*

* Координаты зависимых атомов получены при действии следующих операторов симметрии: ${}^{i}y - 1/4$, x + 1/4, -z + 5/4 (I); ${}^{ii}-x + 2$, -y + 2, -z + 1 (II).

ниям Re(2)—O(1) (1.984(10) Å) отвечает координация депротонированного метилольного остатка. Полная кристаллическая структура I определяется упаковкой молекул кластера, воды и кристаллизационного метанола, образующих водородные связи. При этом сольватные молекулы занимают каналы, тянущиеся вдоль кристаллографического направления [001] (рис. 2).

При доступе воздуха выделен другой продукт. При медленной кристаллизации (1 мес.) из аэрированного раствора, содержащего первоначально образовавшийся комплекс I, получены монокристаллы зеленого цвета II. По данным РСА, строение этого продукта описывается формулой [{Re₃(µ₂-Br)₃Br₂(µ₄-P,P,O,O-(OCH₂)₂PCH₂OP(CH₂OH)₂)₂{µ₂-P,O-(P(CH₂OH)-(СН₂О)₂)}₂] (рис. 1б). Шестиядерный молекулярный комплекс II построен на основе двух кластерных ядер { $Re_3(\mu_2 - Br)_3(P, P - P C H_2 O P)$ } ((P, P - P C H_2 O P)²⁻ = $= ((OCH_2)_2PCH_2OP(CH_2OH)_2)^{2-}),$ связанных в димеры двумя депротонированными лигандми ТНР. Каждый атом рения в треугольном кластерном остове {Re₃(µ₂-Br)₃} связан с двумя другими атомами Re короткими двойными связями Re=Re 2.48–2.53 Å и посредством мостиковых атомов брома, лежащих в плоскости металлоостова (Re- $(\mu_2$ -Br) = 2.53-2.56 Å). Оставшиеся три координационных места занимают концевые атомы брома, а также фосфора и кислорода. Два треугольных кластера $\{\operatorname{Re}_3(\mu_2 - \operatorname{Br})_3\}^{6+}$ связаны парой лепротонированных лиганлов ТНР через атомы Re(3), формируя тем самым структурный мотив $\{(O)_2 \text{Re} - (\mu_2 - O)_2 - \text{Re}(O)_2\}$ (Re $-(\mu_2 - O)$ 2.05–2.20 Å). Координационный полиэдр атома Re(3) можно описать {ReO₃Br₂}. Атом Re(2) координирован атомом брома (Re-Br 2.55 Å) и обоими атомами фосфора (фосфинитным и фосфиновым) депротонированного бидентатного лиганла $((OCH_2)_2PCH_2OP(CH_2OH)_2)^{2-}$. Расстояние Re-P до фосфинитного атома существенно длиннее, чем до фосфинового (2.48 и 2.34 Å соответственно), что можно объяснить более слабыми донорными свойствами атома фосфора фосфинитного типа. Таким образом, координационный полиэдр атома Re(2) описывается как $ReBr_3P_2$. Атом Re(1) координирован атомом фосфора лиганда ТНР и алкоксидным атомом кислорода депротонированной группы OCH₂ в аксиальных позициях (Re(1)-P 2.41, Re(1)–O 2.03 Å) и атомом брома в экваториальной позиции (Re(1)-Br 2.61 Å). Все эти расстояния типичны для комплексов Re₃Br₉ [36-41]. Молекула шестиядерного комплекса II электронейтральна, и заряд двух кластерных ядер уравновешивается депротонированием гидроксильных групп метилольных фрагментов – CH₂OH. Отметим, что депротонирование лиганда (НОСН₂)₂PCH₂OP(CH₂OH)₂ наблюдали впервые, хотя примеры обратимого депротонирования структурно близкого лиганда $(HOCH_2)_2PCH_2CH_2P(CH_2OH)_2$ известны [19]. В кристаллической структуре молекулы кластера образуют "извивающиеся" цепочки посредством слабых водородных связей Н…Вr (рис. 3).

Бидентатный фосфино-фосфинитный лиганд $(HOCH_2)_2PCH_2OP(CH_2OH)_2$ можно рассматривать как продукт конденсации двух молекул $P(CH_2OH)_3$. К сожалению, низкая растворимость II в доступных растворителях не позволяет использовать спектроскопию ЯМР ³¹Р и масс-спектрометрию для подробного изучения процесса образования этого лиганда. Мы можем лишь предположить механизм его формирования по аналогии с ранее описанными нами для комплекса [Ni₃S₂((HOCH₂)₂PCH₂OP(CH₂OH)₂)₃] [25]. Присутствие кислорода необходимо для одной из ключевых стадий, а именно (2):

 $HOCH_2P(CH_2OH)_2 = HP(CH_2OH)_2 + CH_2O, (1)$

 $2HP(CH_2OH)_2 + O_2 = 2HOP(CH_2OH)_2,$ (2)

 $HOP(CH_2OH)_2 + HOCH_2P(CH_2OH)_2 =$ $= (HOCH_2)_2PCH_2OP(CH_2OH)_2 + H_2O.$ (3)

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 45 № 8 2019





Рис. 1. Строение $[Re_3(\mu_2-Br)_3((P(CH_2O)_2(CH_2OH))_2H]$ в I (а) и $[{Re_3(\mu_2-Br)_3Br_2(\mu_4-P,P,O,O(OCH_2)_2PCH_2OP-(CH_2OH)_2)_2}_2{\mu_2-P,O-(P(CH_2OH)(CH_2O)_2)_2}]$ в II.

Также известно, что в реакции $MCl_2(P(CH_2OH)_3)_2]$ (M = Pd, Pt) с избытком THP образуется $[M{(CH_2OH)_2PCH_2OP(CH_2OH)_2}_2]^{2+}$, но попытки выделить из этих комплексов свободный лиганд приводят к его распаду на $P(CH_2OH)_3$ и $HP(O)(CH_2OH)_2$ [46]. Известны и другие примеры конденсации THP [47].

Таким образом, нам удалось показать, что реакция Re_3Br_9 с *трис*(гидроксиметил)фосфином не приводит, в отличие от нефункционализированных фосфинов, к образованию ожидаемого комплекса [$Re_3Br_9(THP)_3$]. Отличия вызваны, вопервых, вовлечением в координацию гидроксильных групп THP, во-вторых, окислительной



Рис. 2. Каналы вдоль кристаллографического направления [001] в структуре І.



Рис. 3. Упаковка молекул в кристаллической структуре II.

конденсацией двух молекул ТНР. При этом характерной особенностью координации обоих метилолфосфиновых лигандов (ТНР и продукта его конденсации) является тенденция к замыканию пятичленных циклов за счет (P,O)-мостиковой функции лиганда по отношению к связи рений рений.

Конфликт интересов между авторами статьи отсутствует.

Вклад каждого автора: М.Н. Соколов — руководитель проекта, автор идеи, обсуждение результатов и написание статьи. А.В. Анюшин — ответственный исполнитель, проведение экспериментов и написание статьи. П.А. Абрамов рентгеноструктурный анализ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-03-00663).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Pinault T., Bruce D.W.* // Coord. Chem. Rev. 2003. V. 241. P. 1.
- Herrmann W.A., Kohlpaintner C.W. // Angew. Chem. Int. Ed. 1993. V. 32. P. 1524.
- 3. Kothari K.K., Raghuraman K., Pillarsetty N.K. et al. // Appl. Radiat. Isot. 2003. V. 58. P. 543.
- Dilworth J.R., Parrott S.J. // Chem. Soc. Rev. 1998. V. 27. P. 43.
- 5. *Blower P.J.* // Transition Met. Chem. 1998 V. 23. P. 109.

- James B.R., Lorenzini F. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. P. 420.
- Katti K.V., Gali H., Smith C.J. et al. // Acc. Chem. Res. 1999. V. 32. P. 9.
- Ellis W., Harrison K.N., Hoye P.A.T. et al. // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 3026.
- Chatt J., Leigh J.G., Slade R.M. // Dalton Trans. 1973. P. 2021.
- Berning D.E., Katti K.V., Barbour L.G. et al. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 334.
- 11. Driessen-Holscher B., Heinen J. // J. Organomet. Chem. 1998. V. 570. P. 141.
- 12. Fukoka A., Kosugi W., Morishita F. et al. // Chem. Commun. 1999. P. 489.
- Moiseev D., James B.R., Patrick B.J. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 2917.
- 14. *Kalio R., Lönnecke P., Hey-Hawkins E. //* J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. P. 590.
- 15. *Cadierno V., Crochet P., García-Garrido S.E. et al.* // Dalton Trans. 2004. P. 3635.
- Čubrilo J., Hartenbach I., Schleid T. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. V. 632. P. 400.
- 17. Casey C.P., Singer S.W., Powell D.R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 1090.
- Sokolov, M.N., Anyushin, A.V., Hernandez-Molina R. et al. // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. P. 379.
- Algarra A.G., Basallote M.G., Fernández-Trujillo M.J. et al. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 7668.
- 20. Basallote M.G., Fernández-Trujillo M.J., Pino-Chamorro J.Á. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 6794.
- Beltrán T.F., Llusar R., Sokolov M.N. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 8713.
- 22. Sokolov M.N., Anyushin A.V., Virovets A.V. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2011. V. 14. P. 1659.
- Anyushin A.V., Sokolov M.N., Virovets A.V. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2012. V. 24. P. 225.
- Anyushin A.V., Sokolov M.N., Virovets A.V. et al. // J. Struct. Chem. 2013. V. 54. P. 638.
- Anyushin A.V., Abramov P.A., Kompankov N.B. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. P. 77. https://doi.org/10.1134/S1070328412090011
- Anyushin A.V., Korotaev E.V., Andreeva A. Yu. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. P. 173.

- 27. Falcone D.D., Hack J.H., Klyushin A.Yu. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 5679.
- 28. *Takeda Y., Tamura M., Nakagawa Y. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 5668.
- 29. Jothimurugesan K., Nayak A.K., Mehta G.K. et al. // AIChE J. 1985. V. 31. P. 1997.
- Fung A.S., Kelley M.J., Gates B.C. // J. Mol. Catal. 1992. V. 71. P. 215.
- Fung A.S., Tooley P.A., McDevitt M.R. et al // Polyhedron. 1988. V. 7. P. 2421.
- Nashner M.S., Somerville D.M., Lane P.D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 12964.
- Ma L., Wilson S.R., Sharpley J.R. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 787.
- 34. Adams R.D., Falloon S.B. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 10540.
- Adams R.D., Falloon S.B. // Organometallics. 1995.
 V. 14. P. 1748.
- Cotton F.A., Lippard S.J., Mague T.J. // Inorg. Chem. 1965. V. 4. P. 508.
- Johnson N.P., Lock C.J.L., Wilkinson G. // J. Chem. Soc. 1964. P. 1054.
- Cotton F.A., Walton R.A. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 1802.
- Ferguson J.E., Hickford J.H. // Inorg. Chim. Acta. 1968. V. 2. P. 475.
- Ebner J.R., Walton W. // Inorg. Chem. 1975. V. 14. P. 1987.
- 41. Esjornson S.M.V., Fanwick P.E., Walton R. // Polyhedron. 1990. V. 9. P. 1165.
- 42. Колбин Н.И., Овчинников К.В. // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13. С. 1190
- 43. *Sheldrick G.M.* SADABS. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1996.
- 44. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- 45. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1281.
- 46. *Hoye P.A.T., Pringle P.G., Smith M.B. et al.* // Dalton Trans. 1993. P. 269.
- 47. Lorenzini F., Patrick B.O., James B.R. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 8998.