

УДК 546.72+544.142

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ КЛАСТЕРА $\text{Cr}_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-CO})_4$

© 2023 г. С. В. Осинцева¹, О. В. Семейкин¹, Ф. М. Долгушин^{2, *},
Е. Д. Целуковская³, И. В. Ананьев^{2, 3}

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

*e-mail: fmdolgushin@gmail.com

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.

После доработки 19.02.2023 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

При получении рутениевого димера $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$ в термической реакции цикlopentadiена с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ как минорный продукт получен тетраядерный кластер $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ (I). Для кластера I проведены спектральные (ЯМР ^{13}C и ^1H , ИК) и структурные исследования. Кристаллизацией I в разных условиях получены два типа темно-вишневых кристаллов, самого кластера Ia и его тетрагидрата Ib, строение которых установлено методом РСА (CCDC № 2241197 и 2241199 соответственно). На основании сравнительного анализа кластерной геометрии показано, что искажение каркаса $\text{Ru}_4(\text{CO})_4$ в I от идеальной T_d симметрии в структуре чистого соединения определяется анизотропией межмолекулярных контактов в кристалле. Особенности химического связывания в кластере $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ и его железосодержащем аналоге изучены по данным DFT-расчетов с привлечением топологического анализа электронной плотности для сопоставления энергетических характеристик и эффективных силовых постоянных связывающих взаимодействий. Продемонстрирована необходимость использования критериев упругих деформаций межатомных взаимодействий (силовых постоянных) для корректного описания структурно-химических явлений, таких как структурная нежесткость каркаса кластеров переходных металлов.

Ключевые слова: цикlopentadiенильные комплексы рутения, карбонильные комплексы рутения, кластеры металлов, РСА, кристаллическая структура, DFT расчеты, электронная плотность, связь металл–металл

DOI: 10.31857/S0132344X23600145, **EDN:** LQBJSP

Популярность биядерных комплексов $[\text{M}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$, определяется их необычным строением с большим числом изомерных форм [1, 2], разнообразием фотохимических свойств [3] и востребованностью в качестве исходных реагентов для получения цикlopentadiенильных производных [4, 5]. Наше исследование также было начато с синтеза $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$ как исходного соединения, но интерес к химии полиядерных комплексов рутения [6, 7] заставляет посмотреть на реакцию получения этого димера подробнее.

Методика получения рутениевого димера $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$ в термической реакции цикlopentadiена с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ описана 50 лет назад [8] и впоследствии неоднократно модернизировалась [9–11]. Из продуктов реакции в литературе упоминаются мооядерный гидридный комплекс

$\text{HRu}(\text{CO})_2\text{Cr}$ и димер $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$. Однако жесткие условия проведения реакции, как известно, приводят к образованию комплексов разной нуклеарности [12]. Учитывая особенности строения самого димера $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$, существующего в растворе при комнатной температуре в виде четырех изомеров [2], можно ожидать, что в реакции присутствует многокомпонентная смесь, состав которой значительно богаче, чем привычный набор выделяемых продуктов.

В настоящей статье мы описываем минорные продукты термической реакции цикlopentadiена с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, получение в этой реакции тетраядерного кластера $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ (I) и его структурное исследование, а также приводим сравнительный анализ химического связывания в кластере I и его железном аналоге по данным DFT расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре Avance-600 (600.22 и 150.93 МГц соответственно) в растворе CDCl_3 с использованием в качестве внутреннего стандарта остаточных сигналов не полностью дейтерированного CDCl_3 (для CHCl_3 $\delta_{\text{H}} = 7.25$ м.д.). ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Carl Zeiss Specord M80.

Синтез $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ (I). 0.5 г (0.78 ммоль) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ и избыток свежеперегнанного циклопентадиена (1 мл) в 150 мл гептана кипятили с обратным холодильником 2.5 ч. ИК-спектр полученного светло-желтого раствора указывал на полное превращение $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ в $\text{HRu}(\text{CO})_2\text{Cr}$ [8, 13].

Через полученную реакционную смесь пропускали воздух в течение ночи. ИК-спектр получившейся коричневой смеси показал, что прошло превращение гидрида в димер $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$ [14]. Реакционную смесь упаривали, остаток растворяли в небольшом количестве дихлорометана и хроматографировали на колонке 20 см с силикагелем Sigma-Aldrich 2271-96. Элюированием петролейным эфиром выделили желтую полосу, содержащую рутеноцен RuCr_2 (5 мг, <1%) согласно спектру ЯМР ^1H [15]. Из следующей желтой фракции получили вещество с тремя полосами $\text{M}-\text{CO}$ в ИК-спектре (2002 с, 1948 с, 1920 с), которое, предположительно, представляет собой димер в форме безмостиковых карбонильных групп [14]. Последующее элюирование петролейным эфиром смывало избыток циклопентадиена и продуктов его превращений. При дальнейшем элюировании смесью дихлорометана и петролейного эфира (2 : 3) выделяли желтую полосу димера $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$ (208 мг, 48.2%) и оранжевую полосу, содержащую $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CrCl}$ согласно ИК-спектру [16].

При дальнейшем элюировании смесью ацетона и петролейного эфира (1 : 8) выделили вишневую полосу, содержащую $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ (I) (5 мг, <1%).

Спектр ПМР (CDCl_3 ; δ , м.д.): 5.22 с. (C_5H_5). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м.д.): 97.2 с. (C_5H_5), 248.7 с. ($\mu_3\text{-CO}$). ИК-спектр (CH_2Cl_2 ; ν , cm^{-1}): 1638 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$ [17, 18].

Перекристаллизацией вишневого вещества из смеси дихлорометана и гексана получили призматические вишневые кристаллы Ia со следами разложения желтого цвета на верхней границе раствора (предположительно $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CrCl}$). Повторной перекристаллизацией вишневого вещества из смеси ацетона и гексана получили небольшое количество игольчатых вишневых кристаллов Ib тетрагидрата $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$.

РСА для монокристаллов Ia и Ib выполнен на дифрактометре Bruker SMART, оборудованном CCD-детектором Apex II (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$,

графитовый монохроматор, ω -сканирование). При обработке экспериментальных данных введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [19]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода молекулы воды в структуре Ib локализованы из разностных карт электронной плотности и включены в уточнение в модели “наездника” с $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экр}}(\text{O})$. Атомы водорода в Cr лигандах помещены в рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экр}}(\text{C})$. Расчеты выполнены с помощью программного комплекса SHELXL [20]. Кристаллографические характеристики и параметры уточнения структур Ia и Ib приведены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных параметров для кристаллов Ia и Ib депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2241197 и 2241199 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Детали теоретических расчетов. Квантово-химические расчеты проведены методом теории функционала плотности в программе Gaussian09 [21] с использованием гибридного функционала PBE0 [22] и стандартного базиса def2TZVP [23]. Для учета дисперсионных взаимодействий использовали эмпирическую поправку Гримме D3 [24] с дампингом по Беке-Джонсону [25]. Оптимизацию геометрии соединений проводили с использованием завышенных (tight) критериев на сходимость сил на атомах и их смещений (rms для сил не выше 10^{-5} а.е.). При вычислении энергии использовали особо точную сетку интегрирования (ultrafine, 99 радиальных оболочек и 590 угловых точек). На том же уровне приближений для оптимизированных структур рассчитывали вторые производные электронной энергии по сдвигам атомных ядер: обе системы отвечают минимуму на соответствующей поверхности потенциальной энергии. Топологический анализ функции электронной плотности, включающий поиск критических точек и межатомных поверхностей, проводили в программе AIMAll [26]. Число критических точек различных типов для обеих систем подчиняется соотношению Пуанкаре–Хопфа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция получения димера $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$ из циклопентадиена и $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ проводилась по стандартной методике при кипячении в гептане [8]. Тщательно проведенная хроматография позволила выделить из реакции, помимо стандартных моноядерного гидридного комплекса $\text{HRu}(\text{CO})_2\text{Cr}$ и димера $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$, ранее не выделенные моноядерный рутеноцен RuCr_2 и тет-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики и параметры уточнения структур Ia и Ib

Параметр	Значение	
	Ia	Ib
Брутто-формула	$C_{24}H_{20}O_4Ru_4$	$C_{24}H_{20}O_4Ru_4 \cdot 4H_2O$
<i>M</i>	776.68	848.74
<i>T</i> , К	120(2)	120(2)
Сингония	Моноклинная	Тетрагональная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>I4₁/a</i>
<i>a</i> , Å	17.5226(11)	17.435(5)
<i>b</i> , Å	8.0635(5)	17.435(5)
<i>c</i> , Å	16.0441(16)	8.064(2)
β , град	116.7065(12)	90
<i>V</i> , Å ³	2025.1(3)	2451.3(17)
<i>Z</i>	4	4
ρ (выч.), г см ³	2.547	2.300
μ , см ^{−1}	29.59	24.66
$2\theta_{max}$, град	56.0	50.0
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.757/0.891	0.683/0.952
Число измеренных рефлексов	11 416	8119
Число независимых рефлексов	2448	1084
Число наблюдаемых рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	1930	693
Число уточняемых параметров	145	82
GOOF	0.974	0.996
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> для рефлексов с $I > 2\sigma(I)$)	0.0289	0.0423
wR_2 (по <i>F</i> ² для всех рефлексов)	0.0602	0.0868
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ^{−3}	0.800/−0.652	0.732/−0.845

раядерный комплекс $[Ru(\mu_3-CO)Cr]_4$ (I), а также несколько неидентифицированных продуктов. Отметим, что тетрадерный комплекс I неустойчив в хлорсодержащих растворителях и, вероятно, поэтому при стандартной хроматографии получен не был.

Кластер $[Ru(\mu_3-CO)Cr]_4$ ранее получали кипячением в ксилоле $[Ru(CO)_2Cr]_2$ в течении 4 нед. Выход составлял 3.4% [17]. Интересно отметить, что была проведена аналогичная реакция смеси $[Ru(CO)_2Cr]_2$ и $[Fe(CO)_2Cr]_2$ для получения гетероядерного продукта. Гетероядерный кластер в этих условиях не образуется, но выход $[Ru(\mu_3-CO)Cr]_4$ увеличивается почти в два раза до 6% [17]. При УФ-облучении димер $[Ru(CO)_2Cr]_2$ подвергается расщеплению по связи Ru–Ru с образованием моноядерных радикалов и в дальнейшем приводит к цепочечным полиядерным комплексам [27]. При повышении температуры проведения реакции (декалин 190°C) комплекс $[Ru(\mu_3-CO)Cr]_4$ был получен с 14%-ным выходом, а также выделен пента-

ядерный комплекс $Ru_5(CO)_3(\mu_3-CO)_4Cr_4$ [18]. Отдельно поставленные реакции превращения $[Ru(\mu_3-CO)Cr]_4$ не приводят к комплексам большей нуклеарности, обмена μ_3-CO на $\mu_3-Ru(CO)_3$ не происходит. Кристаллы комплексов или их фосфиновых производных, подходящие для проведения PCA, не были получены [18].

Реакция получения димера $[Ru(CO)_2Cr]_2$ стандартно проводится при более низкой температуре (гептан 98°C), поэтому комплекс $[Ru(\mu_3-CO)Cr]_4$ получен нами в меньшем количестве, чем описано в [18]. Тем не менее нам удалось получить кристаллы кластера I достаточно высокого качества и установить его строение.

Кристаллизацией в разных условиях (см. Экспериментальную часть) получены два разных типа темно-вишневых кристаллов: призматические кристаллы Ia самого кластера и мелкие игольчатые кристаллы Ib его тетрагидрата.

В кристалле Ia (моноклинная сингония, пространственная группа *C2/c*) тетрадерный кла-

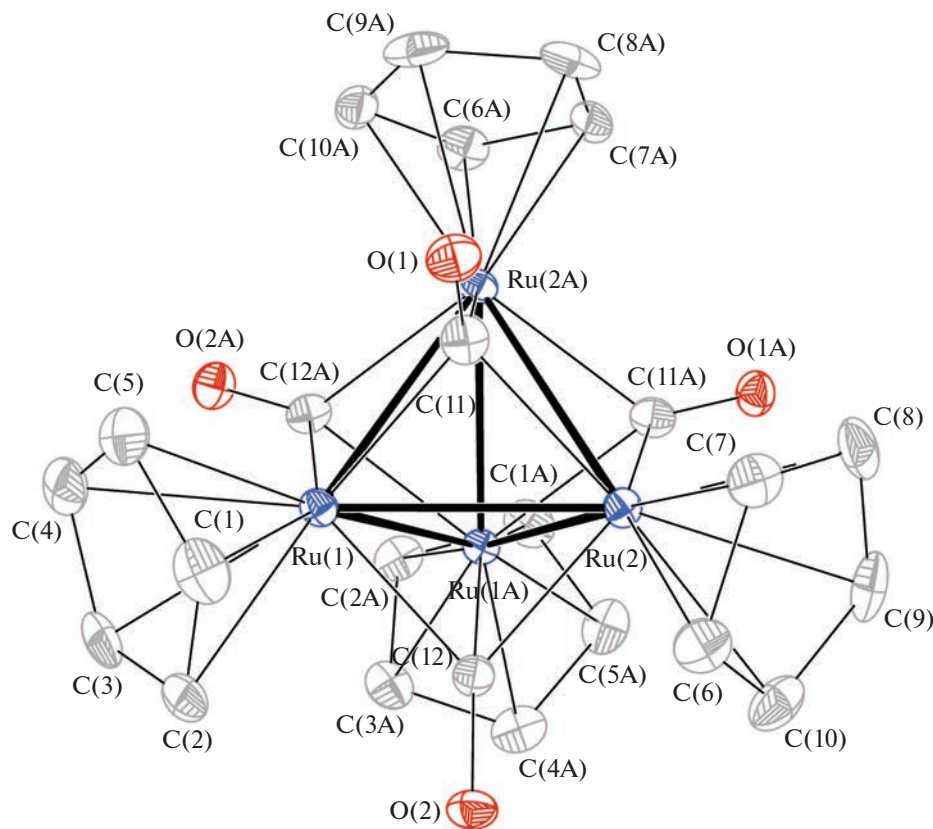


Рис. 1. Строение кластера $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ в кристалле Ia (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%, атомы водорода не показаны).

стер $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ занимает частную позицию на оси 2, проходящей через центры противоположных ребер $\text{Ru}(1)\text{—Ru}(1\text{A})$ и $\text{Ru}(2)\text{—Ru}(2\text{A})$ (рис. 1). Четыре атома рутения находятся в вершинах почти правильного тетраэдра, в котором три пары противоположных ребер имеют незначительно различающиеся длины 2.687, 2.723 и 2.737 Å (табл. 2). Над каждой треугольной гранью находится μ_3 -мостиковый карбонильный лиганд с неэквивалентными расстояниями $\text{Ru—C}(\text{CO})$, два из которых (средн. 2.12 Å) несколько длиннее третьего (средн. 2.07 Å). Все расстояния $\text{Ru—C}(\text{Cr})$ укладываются в узкий интервал значений 2.228(4)–2.258(4) Å (средн. 2.238 Å).

Отмеченные отклонения геометрии каркаса $\text{Ru}_4(\text{CO})_4$ от идеальной симметрии T_d в структуре Ia хоть и невелики по абсолютной величине, однако заметно превышают погрешности определения длин связей и имеют систематический характер. Отметим, что в структуре аналогичного тетраэдрического кластера железа $[\text{Fe}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ [28] разница в длинах химически эквивалентных связей не превышает 0.02 Å. Число валентных электронов (60e) в тетраэдрических кластерах I и его железосодержащем аналоге формально согласуется с шестью связями металл–металл и запол-

ненной 18e оболочкой для каждого атома металла. Поэтому причины нарушения симметричного строения кластера I при отсутствии неспецифических межмолекулярных взаимодействий в кристалле Ia неочевидны. Ранее описан пример существенной неэквивалентности связей металл–металл в тетраэдрическом кластере $[\text{CrCr}(\mu_3\text{-O})]_4$ [29, 30], в котором длины связей Cr—Cr различаются почти на 0.2 Å. Столь существенное нарушение ожидаемой симметрии T_d кластера связывают с его электронным строением (МО РМХ расчеты) и с проявляемыми магнитными свойствами (антиферромагнетизм) [30, 31].

Для получения дополнительной информации мы определили строение рутениевого кластера I в кристалле его тетрагидрата Ib. Кристаллы Ib (тетрагональная сингония, пространственная группа $I4_1/a$) имеют состав $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (рис. 2). Тетраэдрический кластер в кристалле находится в частной позиции на инверсионной оси $\bar{4}$, т.е. кристаллографически независимыми являются один атом рутения с координированным лигандом Cr, один координированный карбонильный лиганд и кристаллизационная молекула воды. Четыре расстояния Ru—Ru в кластере составляют 2.7106(13) Å и два расстояния равны 2.7185(16) Å.

Таблица 2. Длины связей в кластере $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ в структурах Ia и Ib*

Структура Ia			
Ru(1)–Ru(2)	2.6872(5)	Ru(1)–Ru(2A) ^a	2.7369(5)
Ru(1)–Ru(1A) ^a	2.7213(7)	Ru(2)–Ru(2A) ^a	2.7244(7)
Ru(1)–C(11)	2.114(4)	Ru(2)–C(11)	2.121(4)
Ru(1)–C(12)	2.117(4)	Ru(2)–C(12)	2.118(4)
Ru(1)–C(12A) ^a	2.074(4)	Ru(2)–C(11A) ^a	2.068(4)
Ru(1)–C _{Cr}	2.231(4)–2.241(4)	O(1)–C(11)	1.219(5)
Ru(2)–C _{Cr}	2.228(4)–2.258(4)	O(2)–C(12)	1.202(5)
Структура Ib			
Ru(1)–Ru(1A) ^b	2.7185(16)	Ru(1)–C(1)	2.083(9)
Ru(1)–Ru(1B) ^c	2.7106(13)	Ru(1)–C(1A) ^b	2.097(8)
Ru(1)–C _{Cr}	2.220(8)–2.232(9)	Ru(1)–C(1B) ^c	2.112(9)
O(1)–C(1)	1.211(9)		

* Симметрически эквивалентные атомы получены преобразованиями: ^a $-x, y, -z + 1/2$; ^b $-x + 1, -y + 3/2, z$; ^c $y - 1/4, -x + 5/4, -z + 5/4$.

Таблица 3. Параметры водородных связей в структуре Ib*

D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град
	D–H	H...A	D...A	
O(1w)–H(1w A)...O(1w) ^a	0.98	1.75	2.716(10)	168
O(1w)–H(1w B)...O(1)	0.87	2.02	2.838(9)	156

* Позиция атома получена преобразованием симметрии: ^a $-y + 5/4, x + 3/4, z - 1/4$.

Различие между этими значениями незначительно (менее 0.01 Å), что согласуется с общей симметрией кластера. Расстояния Ru–C(CO) (три независимых значения) остаются слегка неэквивалентны (табл. 2), что, по-видимому, отвечает нарушению цилиндрической симметрии карбонильной группы и невозможностью равноценно связываться с тремя атомами металла. Асимметрия координации карбонильной группы может быть обусловлена, в том числе участием карбонильного атома кислорода O(1) в образовании водородной связи с кристаллизационной молекулой воды (параметры водородных связей приведены в табл. 3). В частности, можно отметить трансoidное расположение атома кислорода O(1w) к наиболее короткой связи Ru–C(CO) (торсионный угол O(1w)...O(1)–C(1)–Ru(1) 168.8°).

В кристалле Ib кластерная молекула окружена четырьмя молекулами воды, каждая из которых образует водородную связь O(1)–H(1wB)...O(1) с атомом кислорода одной из четырех карбонильных групп кластера I. Второй атом водорода H(1wA) участвует в образовании водородной связи O(1w)–H(1wA)...O(1w)_{0.75+x, -1.25-y, 0.25+z} с соседней молекулой воды с образованием H-связанной винтовой

цепи из молекул воды в направлении оси с кристалла (рис. 3б).

Отметим, что, в отличие от карбонильных групп в органических соединениях, карбонильные группы в комплексах переходных металлов в гораздо меньшей степени склонны выступать в качестве акцептора водородных связей. Тем не менее образование водородных связей O–H...OS–M с участием атомов кислорода металлкарбонильных групп зафиксировано с помощью ИК-спектроскопии в жидком ксеноне [32–34]. Структурные подтверждения существования подобных взаимодействий в кристаллах карбонильных комплексов металлов малочисленны. Близкий пример описан в кристалле тетрагидрата $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\mu_3\text{-OH})]_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ [35]. Кубановый кластер технеция в этом кристалле выступает одновременно как донор (лиганды $\mu_3\text{-OH}$) и как акцептор (терминальные металлкарбонильные группы) водородных связей по отношению к кристаллизационным молекулам воды. Молекулы воды образуют водородно-связанный тетрамер, а не винтовую цепь, как в кристалле Ib.

Условия симметрии кристалла Ib приводят к эквивалентным межмолекулярным контактам

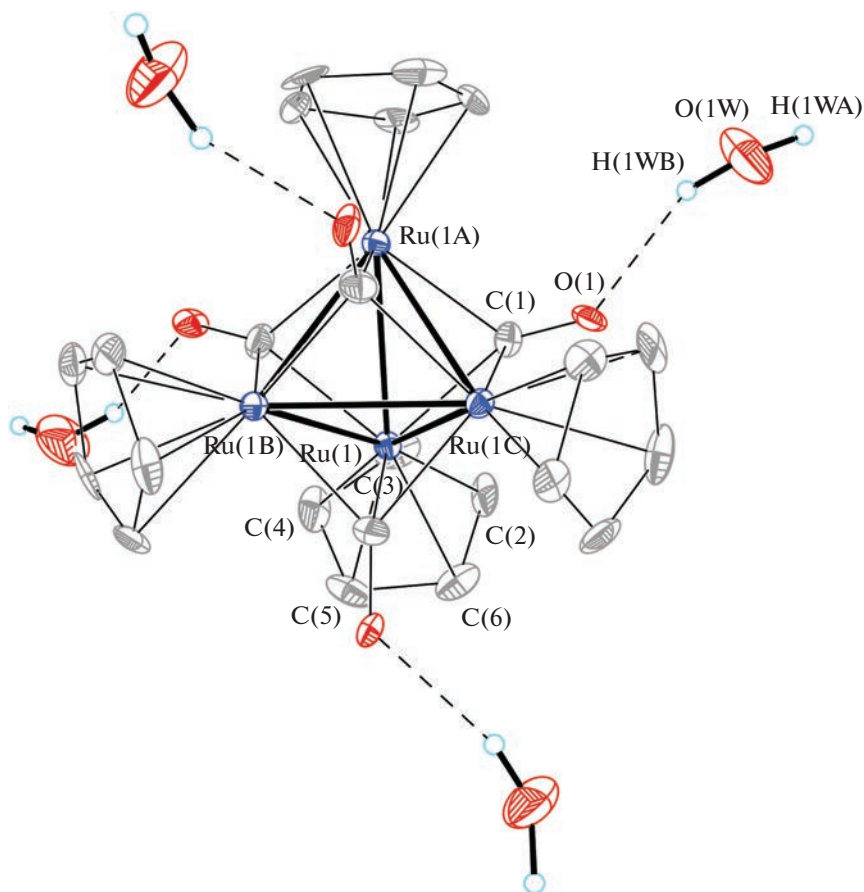


Рис. 2. Строение тетрагидрата $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ в кристалле Iб (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%, атомы водорода Cr лигандов не показаны).

для внешних фрагментов кластера I. Все четыре атома кислорода карбонильных групп участвуют в одинаковых водородных связях с кристаллизационными молекулами воды, и каждый Cr лиганд образует одинаковый набор контактов с соседними молекулами. Среди последних можно выделить контакты, отвечающие π – π -стэкингу между параллельными кольцами Cr соседних молекул кластера I (межплоскостное расстояние 3.17 Å, расстояние между центроидами колец 4.18 Å, кратчайшее межатомное расстояние $\text{C}(4)\dots\text{C}(4)_{1.5-x, 1.5-y, 0.5-z}$ 3.190(13) Å). В менее симметричном кристалле Ia два независимых кольца Cr образуют разный набор межмолекулярных контактов (рис. 3а). Одно из колец Cr участвует в относительно слабом π – π -стэкинге с параллельным кольцом Cr соседней кластерной молекулы (межплоскостное расстояние 3.67 Å, расстояние между центроидами колец 4.72 Å, кратчайшее межатомное расстояние $\text{C}(2)\dots\text{C}(2)_{0.5-x, 0.5-y, 1-z}$ 3.712(8) Å). Второе симметрически независимое кольцо Cr участвует исключительно в слабых контактах C–H... π , для которых характерно примерно перпендикулярное расположение соседних колец.

Таким образом, несмотря на наличие в кристалле Iб специфических межмолекулярных взаимодействий с участием атомов кислорода карбонильных групп (водородные связи с молекулами воды), строение кластерного каркаса $\text{Ru}_4(\text{CO})_4$ почти не отклоняется от идеальной симметрии T_d , а усредненные значения всех типов связей в кластере $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ совпадают с их средними значениями в кристалле Ia. Более симметричное строение кластера в тетрагидрате Iб, по-видимому, объясняется симметрией кристаллической упаковки, определяющей эквивалентность межмолекулярных контактов во всех направлениях. Неэквивалентность кристаллического окружения в структуре Ia, даже при отсутствии прочных межмолекулярных взаимодействий, приводит к небольшим искажениям кластерной геометрии.

Как сказано выше, средние значения длин связей Ru–Ru в тетраэдрическом кластере $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ в структурах Ia и Iб совпадают и составляют 2.716 и 2.713 Å соответственно. Представляет интерес сопоставить эти значения с имеющимися данными о длинах связей Ru–Ru в ряду родственных соединений рутения (табл. 4) [36–41].

Таблица 4. Длины связей металл–металл в некоторых комплексах рутения с числом металлов от 2 до 4 и содержащих лиганды Cp , H , CO

Соединение	$\text{Ru}-\text{Ru}$, Å	Литература
<i>транс</i> - $\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2(\text{Cp})_2$	2.7412(4)	[36]
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	2.8459(4)–2.8558(4) <2.850>	[37]
$\text{Ru}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-H})_3(\text{Cp})_3$	2.947(1)–2.954(1) <2.950>	[38]
$\text{Ru}_4(\mu_3\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CH})(\mu_3\text{-H})(\text{Cp})_4$	2.689(3)–2.727(4) <2.712>	[39]
$\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4(\text{Cp})_2(\text{Cp}^*)_2$	2.7270(4)–2.7713(4) <2.745>	[40]
$\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-H})_4$	2.7839(8)–2.9565(7) <2.895>	[41]
$\text{Ru}_4(\mu_3\text{-CO})_4(\text{Cp})_4$	2.6872(5)–2.7369(5) <2.716>	Настоящая работа
$\text{Ru}_4(\mu_3\text{-CO})_4(\text{Cp})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	2.7106(13)–2.7185(16) <2.713>	Настоящая работа

Прежде всего следует отметить, что связи $\text{Ru}-\text{Ru}$ в тетраэдрическом кластере I заметно короче связей в $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (средн. 2.850 Å [37]), который часто используется в качестве стандартного объекта сравнения при описании полиядерных карбонильных кластеров рутения. По-видимому, влияние на укорочение связей $\text{Ru}-\text{Ru}$ в I оказывают стягивающее действие μ_3 -мостиковых карбонильных лигандов и увеличенный положительный заряд на атомах рутения, каждый из которых связан с циклопентадиенильным лигандом. В то же время нельзя исключить и влияние эффектов делокализации электронов в полиядерной кластерной системе. Для сравнения в димере *транс*- $\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2(\text{Cp})_2$ длина связи $\text{Ru}-\text{Ru}$ составляет 2.7412(4) [36]. Следует отметить, что для димера $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{Cp})]_2$ существует несколько изомерных форм в зависимости от *цис*- или *транс*-расположения лигандов Cp и наличия или отсутствия мостиковых лигандов CO , в которых длина связи $\text{Ru}-\text{Ru}$ может меняться в широком диапазоне значений 2.70–2.82 Å [3]. В трирутениеевом комплексе $\text{Ru}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-H})_3(\text{Cp})_3$, содержащем, помимо трех циклопентадиенильных и трех терминальных карбонильных лигандов, три симметричных мостиковых гидридных лиганда, длины связей $\text{Ru}-\text{Ru}$ существенно увеличены и в среднем составляют 2.950 Å [38].

Среди разнообразных тетраэдрических кластеров рутения (согласно КБСД [42] структурно охарактеризованы 174 соединения) почти отсутствуют соединения, в которых одновременно присутствуют лиганды Cp и CO . Имеется единственный подобный кластер $\text{Ru}_4(\mu_3\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CH})(\mu_3\text{-H})(\text{Cp})_4$

[39], в котором присутствуют также μ_3 -метилиденильный и μ_3 -гидридный лиганды. Длины связей $\text{Ru}-\text{Ru}$ в этом кластере фактически совпадают с интервалом значений в I (табл. 4). Тетраэдрические кластеры рутения с циклопентадиенильными лигандами представлены в КБСД в основном как полигидридные производные с числом гидридных лигандов от 4 до 8 [40, 43, 44]. В наиболее симметричном кластере $\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4(\text{Cp}^{\text{Et}})_4$, где $\text{Cp}^{\text{Et}} = \text{C}_5\text{EtMe}_4$, с четырьмя μ_3 -мостиковыми гидридными лигандами связи $\text{Ru}-\text{Ru}$ имеют примерно одинаковые длины 2.7868(3)–2.7941(3) Å (средн. 2.790 Å). Увеличение числа гидридных лигандов приводит к понижению симметрии металлоостова и разрыхлению кластерной структуры с увеличением длин связей $\text{Ru}-\text{Ru}$ в среднем до 2.918, 2.884, 2.897 Å для кластеров с 8, 7 и 6 гидридными лигандами соответственно [43].

Тетраэдрический карбонильный кластер рутения $\text{Ru}_4(\text{CO})_{14}$, хотя и относится к кластерам с заполненной 18e оболочкой для каждого атома металла в соответствии с правилом эффективного атомного номера (ЭАН), до настоящего времени экспериментально не охарактеризован. Имеется единственное сообщение о масс-спектральной регистрации в газовой фазе катиона $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{14}]^+$ [45]. При этом изоэлектронный осмиевый аналог $\text{Os}_4(\text{CO})_{14}$ получен и известна его кристаллическая структура [46]. Хорошо известны и структурно охарактеризованы разнообразные полигидридные производные $\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}(\mu\text{-H})_2$ [47], $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-H})_3]^-$ [48], $\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-H})_4$ [41], в которых длины связей металл–металл могут меняться в широких

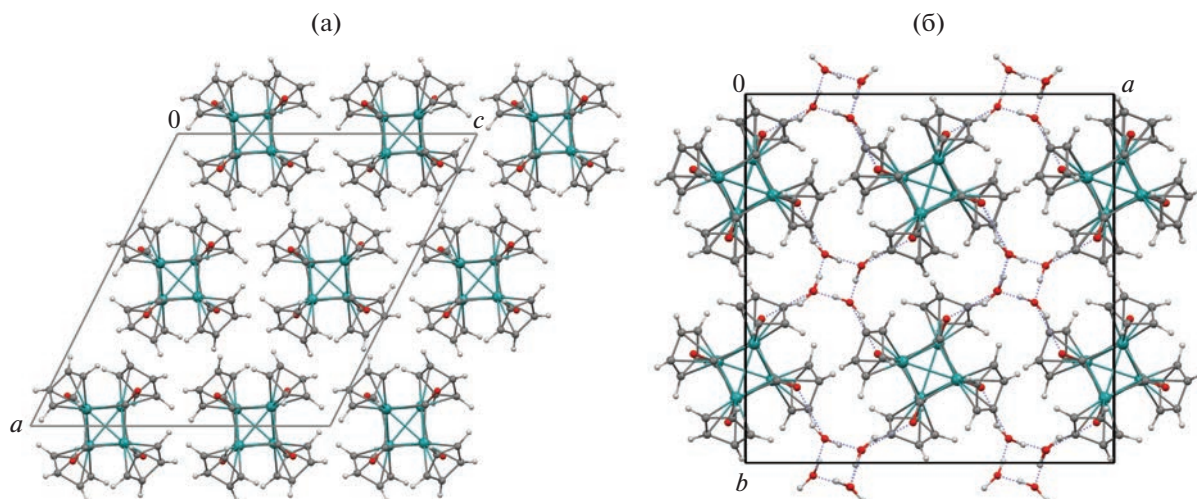


Рис. 3. Фрагменты упаковки молекул в кристалле: $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cp}]_4$ (Ia) в проекции вдоль оси b кристалла (а); тетрагидрата $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cp}]_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (Ib) в проекции вдоль оси c кристалла (б). Водородные связи показаны пунктиром.

пределах в зависимости от положения мостиковых гидридных лигандов (табл. 4).

Основываясь на геометрических соображениях и результатах анализа литературы, можно предположить, что сочетание тетраэдрической симметрии с мостиковыми карбонильными лигандами делает металлоостов в $\text{Ru}_4(\mu_3\text{-CO})_4(\text{Cp})_4$ одним из наиболее прочных в данном классе соединений (расстояние Ru-Ru является одним из наименьших среди рассмотренных аналогов). Это, однако, противоречит экспериментальным данным для Ia и Ib: влияние кристаллической упаковки на геометрию соединения оказывается весьма существенным, хоть и сохраняет среднее расстояние между атомами металла. Напомним, что подобная структурная нежесткость молекулы фактически не проявляется для сходного соединения железа $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-CO})_4(\text{Cp})_4$ [28]: кристаллическое поле оказывается недостаточно для искажения структуры металлоостова в кристалле чистого вещества (Fe-Fe 2.507–2.529 Å). Исследование этих особенностей было дополнено данными квантово-химических расчетов изолированных молекул $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-CO})_4(\text{Cp})_4$ (I-Fe) и $\text{Ru}_4(\mu_3\text{-CO})_4(\text{Cp})_4$ (I-Ru) с привлечением топологического анализа электронной плотности [49], позволяющего не только выявить все так называемые связывающие взаимодействия, но и оценить их прочность как в смысле энергии связи, так и в смысле ее жесткости.

Оптимизация геометрии обеих изолированных молекул приводит к симметричной конфигурации даже при полном отказе от учета симметрии электронных интегралов в ходе расчета: Fe-Fe 2.523–2.545 Å и Ru-Ru 2.695–2.696 Å. При этом выбранный метод расчета (PBE0-D3/def2TZVP в сочетании с псевдопотенциалами для описания остовных электронов и без учета сольватационных эффектов)

весьма неплохо воспроизвел геометрию молекул в кристалле: среднеквадратические отклонения для неводородных атомов составили лишь 0.09 и 0.12 Å для I-Fe и I-Ru соответственно. Это подтверждает гипотезу об эффектах кристаллической упаковки как единственном факторе, определяющем тонкие особенности строения металлоостова рутениевого кластера в структуре Ia.

Энергия взаимодействий атома металла оказывается больше для соединения рутения, что хорошо согласуется с представлениями о большей прочности взаимодействий атома $5d$ -металла в кластерах. Так, отвечающий гипотетическому процессу диссоциации комплексов на фрагменты CpM и CO переход от $\text{M}_4(\mu_3\text{-CO})_4(\text{Cp})_4$ структур к модельным системам с удалением фрагментов CpM и CO от центра масс на 40 Å без оптимизации геометрии является менее энергозатратным для соединения железа (145.9 ккал моль⁻¹ на один атом металла против 187.6 ккал моль⁻¹ для рутениевого аналога). До некоторой степени это подтверждается и результатами топологического анализа функции электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Здесь важно отметить, что графы связности атомов для I-Fe и I-Ru отличаются: по данным топологического анализа $\rho(\mathbf{r})$ в I-Ru присутствуют связи металл–металл, тогда как в I-Fe такие взаимодействия не обнаруживаются (рис. 4).

По данным корреляционной схемы Эспинозы–Моллинса–Лекомта [50–52], анализирующей плотность потенциальной энергии электронов в критических точках (3, –1) функции $\rho(\mathbf{r})$, средняя энергия всех связывающих взаимодействий атома металла в I-Ru составляет 359.6 ккал моль⁻¹, тогда как аналогичная величина для комплекса железа равна лишь 338.1 ккал моль⁻¹. Детальный анализ

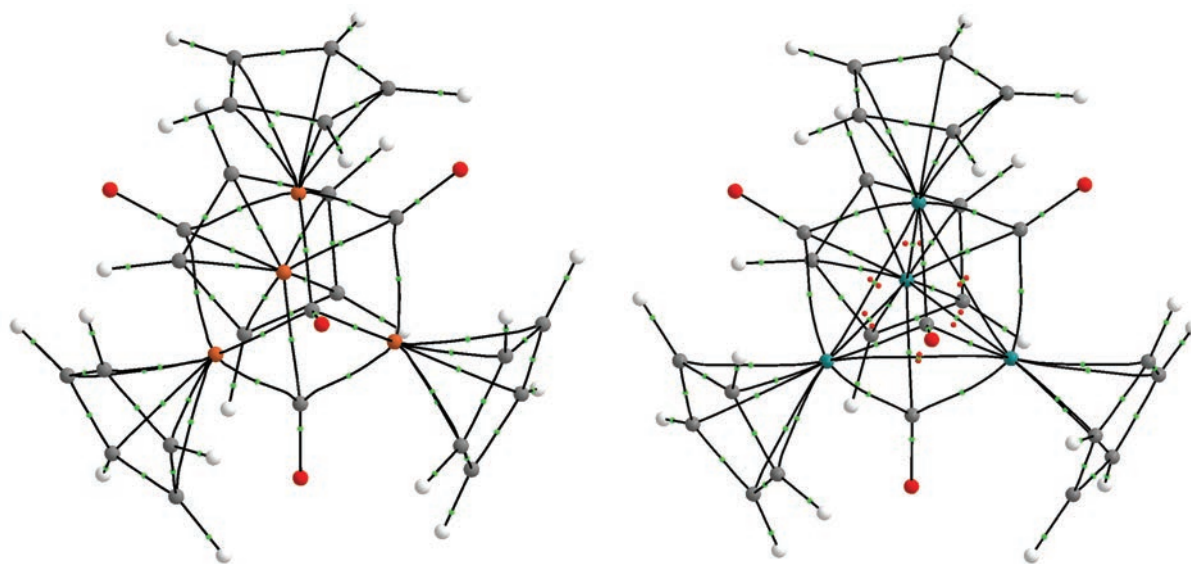


Рис. 4. Граф связности атомов в изолированных молекулах $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-CO})_4(\text{Cp})_4$ (слева) и $\text{Ru}_4(\mu_3\text{-CO})_4(\text{Cp})_4$ (справа) по данным топологического анализа электронной плотности. Зеленые точки отвечают критическим точкам (3, -1). Избранные критические точки (3, +1) показаны для комплекса рутения красным цветом.

вкладов показал, что среднее значение энергии связывающих взаимодействий фрагментов CpM друг с другом и карбонильными лигандами составляет 150 и 173 ккал моль⁻¹ для комплекса железа и рутения, соответственно, что весьма неплохо описывает модельную энергию диссоциации молекул $\text{M}_4(\text{Cp})_4(\mu_3\text{-CO})_4$ на фрагменты CpM и CO (см. выше). При этом энергии взаимодействий атомов металла с карбонильными лигандами практически одинаковы (145 и 150 ккал моль⁻¹ для $\text{M} = \text{Ru}$ и $\text{M} = \text{Fe}$ соответственно) и различие в энергиях диссоциации определяется наличием взаимодействий между атомами металла. Отметим, что указанная корреляционная схема уже применялась ранее для оценки энергии связей металл–лиганд [53–55].

Таким образом, оценка энергии взаимодействий атомов рутения не позволяет объяснить наблюдаемую нежесткость металлоостова в структурах Ia и Ib. Вместе с тем расчет частот нормальных колебаний для I-Fe и I-Ru ожидаемо показывает, что изменение геометрии металлоостова в обоих кластерах отвечает так называемым мягким модам (волновые числа менее 600 см⁻¹), т.е. характеризуется пологой поверхностью потенциальной энергии. При сравнении прочности межатомных взаимодействий с такой динамикой необходимо помнить, что глубина потенциального минимума уже не обязана коррелировать с его шириной, и корректное описание колебательных процессов требует учета ангармонических поправок. Другими словами, жесткость взаимодействий атома металла не обязана быть больше для системы с более вы-

соким значением энергии взаимодействий атома металла.

Действительно, оценка эффективных силовых постоянных связывающих взаимодействий атома металла на основании корреляционной схемы, анализирующей взвешенные на межъядерные расстояния интегралы плотности потенциальной энергии электронов по межатомным поверхностям [56], показывает, что строение металлоостова является менее жестким в комплексе рутения. Так, среднее значение суммы взвешенных поверхностных интегралов для атома металла в I-Ru составляет -1.19 а.е., тогда как аналогичная метрика для комплекса железа равна -1.28 а.е. Это хорошо соотносится с результатами анализа нормальных координат колебаний: наибольшее волновое число колебания, значимо изменяющего координаты атомов металла (более чем на 0.016 Å для нормальной координаты), составляет 513 см⁻¹ для комплекса рутения и 613 см⁻¹ для комплекса железа. Вместе с тем средние суммы взвешенных интегралов плотности потенциальной энергии, описывающие жесткость взаимодействий фрагмента CpM с окружением, весьма близки для двух соединений и лишь немногим меньше по абсолютной величине в случае рутениевого аналога (-0.76 против -0.78 а.е. для соединения железа). Таким образом, основной вклад в различие жесткости полиэдра атома металла вносят взаимодействия с циклопентадиенильными кольцами. Интересно, что жесткость взаимодействий металл–карбонил оказывается меньше для $\text{Ru}_4(\text{Cp})_4(\mu_3\text{-CO})_4$ (-0.74 против -0.78 а.е. для соединения железа), что компенсируется вкладами в жесткость полиэдра руте-

ния от взаимодействий металл–металл (-0.02 а.е.). Отметим, что меньшая жесткость связей Ru–Ru в $\text{Ru}_4(\text{Cp})_4(\mu_3\text{-CO})_4$ хорошо согласуется как с классическими представлениями (значительное перекрытие атомных орбиталей должно слабо меняться при изменении расстояния между атомными центрами), так и с особенностями топологии $\rho(\mathbf{r})$: критические точки (3, -1), отвечающие связи Ru–Ru находятся весьма близко к критическим точкам (3, $+1$), что позволяет ожидать их вырождения и соответствующей вариации графа связности при любом достаточно малом шевелении потенциала (колебательных смещениях ядер) [57].

Таким образом, показано, что в термической реакции цикlopentadiена с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ образуется многокомпонентная смесь продуктов, среди которых, помимо обычно выделяемого рутениевого димера $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$, идентифицированы рутеноцен и тетраядерный кластер $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cp}]_4$, полученные в минорных количествах. Образование тетраядерного кластера подтверждает общую тенденцию карбониллов рутения к формированию полиядерных кластерных соединений. Строение кластера $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cp}]_4$ впервые установлено по данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов чистого соединения и его тетрагидрата. Наблюдаемое в кристалле искажение кубанового каркаса $\text{Ru}_4(\text{CO})_4$ от идеальной симметрии T_d определяется анизотропией кристаллического окружения. Согласно теоретическим расчетам, изменения структуры металлоостова не могут объясняться с точки зрения энергетики межатомных взаимодействий, а являются следствием пологого характера поверхности потенциальной энергии, обеспечиваемого их меньшей жесткостью. Это в очередной раз ставит вопрос о необходимости систематического анализа метрик прочности химических связей при проведении структурно-химических исследований [58].

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Д.В. Муратова за помощь в обсуждении результатов и А.С. Перегудова за регистрацию ЯМР спектров. Рентгеноструктурные исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-03-2023-642 (ИНЭОС РАН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Теоретическая часть работы поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации как часть Государственного задания Ин-

ститута общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jaworska M., Macyk W., Stasicka Z. // *Struct. Bond.* 2004. V. 106. P. 153.
2. Anna J.M., King J.T., Kubarych K.J. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 9273.
3. Bitterwolf T.E. // *Coord. Chem. Rev.* 2000. V. 206–207. P. 419.
4. Bennett M.A., Bruce M.I., Matheson T.W. // *Comprehensive Organometallic Chemistry*. V. 4 / Eds. Wilkinson G., Stone F.G.A. and Abel E.W. Oxford: Pergamon Press, 1982. P. 821.
5. Haines R.J. // *Comprehensive Organometallic Chemistry* II. V. 7 / Eds. Abel E.W., Stone F.G.A. and Wilkinson G. Oxford: Pergamon Press, 1995. P. 625.
6. Osintseva S.V., Dolgushin F.M., Shtel'tser N.A. et al. // *Organometallics*. 2010. V. 29. P. 1012.
7. Osintseva S.V., Shtel'tser N.A., Peregudov A.S. et al. // *Polyhedron*. 2018. V. 148. P. 147.
8. Humphries A.P., Knox S.A.R. // *Chem. Commun.* 1973. P. 326.
9. Humphries A.P., Knox S.A.R. // *Dalton Trans.* 1975. P. 1710.
10. Doherty N.M., Knox S.A.R., Morris M.J. et al. // *Inorganic Syntheses: Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses*. 1990. V. 28. P. 189.
11. Kalz K.F., Kindermann N., Sheng-Qi Xiang et al. // *Organometallics*. 2014. V. 33. P. 1475.
12. Pomeroy R.K. // *Comprehensive Organometallic Chemistry* II. V. 7 / Eds. Abel E.W., Stone F.G.A. and Wilkinson G. Oxford: Pergamon Press, 1995. P. 835.
13. Davison A., McCleverty J.A., Wilkinson G. // *J. Chem. Soc.* 1963. P. 1133.
14. Fischer R.D., Vogler A., Noack K. // *J. Organomet. Chem.* 1967. V. 7. P. 135.
15. Wilkinson G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. V. 74. P. 6146.
16. Haines R.J., Preez A.L. // *Dalton Trans.* 1972. P. 945.
17. Blackmore T., Cotton J.D., Bruce M.I., Stone F.G.A. // *J. Chem. Soc. A*. 1968. P. 2932.
18. Knox S.A.R., Morris M.J. // *Dalton Trans.* 1987. P. 2087.
19. Sheldrick G.M. SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
20. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 3.
21. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09. Revision D.01. Wallingford (CT): Gaussian, Inc., 2016.
22. Perdew J., Ernzerhof M., Burke K. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. P. 9982.
23. Weigend F. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. P. 1057.
24. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 154104.
25. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // *J. Comp. Chem.* 2011. V. 32. P. 1456.

26. Keith T. AIMAll (version 19.10.12). TK Gristmill Software. Overland Park KS, USA, 2019 (aim.tkgristmill.com).
27. Feasey N.D., Forrow N.J., Hogarth G. et al. // J. Organomet. Chem. 1984. V. 267. P. C41.
28. Neuman M.A., Trinh-Toan, Dahl L.F. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 3383.
29. Bottomley F., Paez D.E., White P.S. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 5651.
30. Eremenko I.L., Nefedov S.E., Pasynskii A.A. // J. Organomet. Chem. 1989. V. 368. P. 185.
31. Bottomley F., Grein F. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 4170.
32. Локишин Б.В., Казарян С.Г., Гинзбург А.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 11. С. 2605. (Lokshin B.V., Kazaryan S.G., Ginzburg A.G. // Russ. Chem. Bull. 1986. V. 35. P. 2390).
33. Lokshin B.V., Kazaryan S.G., Ginzburg A.G. // J. Mol. Struct. 1988. V. 174. P. 29.
34. Hamley P.A., Kazarian S.G., Poliakov M. // Organometallics. 1994. V. 13. № 5. P. 1767.
35. Zuhayra M., Kampen W.U., Henze E. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 2. P. 424.
36. Straub T., Haukka M., Pakkanen T.A. // J. Organomet. Chem. 2000. V. 612. P. 106.
37. Gervasio G., Marabello D., Bianchi R., Forni A. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 9368.
38. Forrow N.J., Knox S.A.R., Morris M.J., Orpen A.G. // Chem. Commun. 1983. P. 234.
39. Akita M., Hua R., Nakanishi S. et al. // Organometallics. 1997. V. 16. P. 5572.
40. Kameo H., Sakaki S., Ohki Y. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 3. P. 1550.
41. Wilson R.D., Wu S.M., Love R.A., Bau R. // Inorg. Chem. 1978. V. 17. № 5. P. 1271.
42. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. P. 171.
43. Kameo H., Ito Y., Shimogawa R., Koizumi A. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 5631.
44. Ohki Y., Uehara N., Suzuki H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 21. P. 4085.
45. Lang S.M., Förtig S.U., Bernhardt T.M. et al. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. P. 8356.
46. Johnston V.J., Einstein F.W.B., Pomeroy R.K. // Organometallics. 1988. V. 7. P. 1867.
47. Rheingold A.L., Haggerty B.S., Geoffroy G.L., Han S.-H. // J. Organomet. Chem. 1990. V. 384. P. 209.
48. McPartlin M., Nelson W.J.H. // Dalton Trans. 1986. P. 1557.
49. Matta C.F., Boyd R.J. The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
50. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. P. 170.
51. Romanova A.A., Lyssenko K.A., Ananyev I.V. // J. Comput. Chem. 2018. V. 39. P. 1607.
52. Lyssenko K. // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. P. 1.
53. Borissova A.O., Korlyukov A.A., Antipin M.Yu., Lyssenko K.A. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 11519.
54. Ananyev I.V., Nefedov S.E., Lyssenko K.A. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. P. 2736.
55. Puntus L.N., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Buenzli J.-C.G. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 11095.
56. Ananyev I.V., Karnoukhova V.A., Dmitrienko A.O., Lyssenko K.A. // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. P. 4517.
57. Ананьев И.В., Медведев М.Г., Алдошин С.М. et al. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 6. С. 1473 (Ananyev I.V., Medvedev M.G., Aldoshin S.M. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 1473).
58. Cremer D., Wu A., Larsson A., Kraka E. // J. Mol. Model. 2000. V. 6. P. 396.