

На правах рукописи

МУРАВЬЕВА Виктория Константиновна

**Гетерометаллические октаэдрические кластеры с ядрами
{Re_{6-x}Mo_xSe₈} (x = 1–3): получение, строение, свойства**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научные руководители:

доктор химических наук, главный научный сотрудник
Наумов Николай Геннадьевич

PhD, директор исследований НЦНИ, руководитель научной группы
Кордиер Стефан
(CNRS research director, head of the team, Cordier Stéphane)

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник
Мустафина Асия Рафаэлевна

ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН, г. Казань

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Фокин Сергей Викторович

ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН,
г. Новосибирск

Ведущая организация:

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск

Защита диссертации состоится «27» ноября 2019 года в 10-00 час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «3» октября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Октаэдрические кластерные комплексы молибдена и рения являются наиболее активно изучаемыми кластерными соединениями. Среди октаэдрических кластеров встречаются соединения разнообразных структурных мотивов: от полимеров цепочечного, слоистого или каркасного строения до молекулярных кластерных комплексов. За последние два десятилетия фокус исследований сместился в сторону синтеза и изучения молекулярных кластерных комплексов, а также супрамолекулярных соединений и функциональных материалов на их основе. Это связано с тем, что молекулярные кластерные комплексы обладают набором перспективных свойств, обусловленных особенностями строения кластерного ядра, такими, как фотолюминесценция, обратимые окислительно-восстановительные переходы без изменения геометрии кластерного комплекса, магнетизм. Соединения на основе октаэдрических кластерных комплексов рения обладают высокой рентгеноконтрастностью благодаря высокой локальной концентрации атомов тяжелых элементов.

Известны кластерные комплексы, проявляющие каталитические свойства в реакциях фотовосстановления CO_2 до метанола и фотодеградации роданина В. Жесткая геометрия, высокая стабильность и предсказуемые химические свойства октаэдрических комплексов при наличии рассмотренных выше физико-химических особенностей делают их перспективными строительными блоками для дизайна функциональных материалов различных типов. Развитые подходы к модификации лигандного окружения расширяют возможности для применения кластерных строительных блоков в области химии функциональных материалов.

Свойства рассматриваемых кластерных комплексов обусловлены природой атомов, составляющих кластерное ядро и, в особенности, природой атомов металла. Замещение атомов металла в ядре может служить отличным инструментом для плавного изменения физико-химических свойств кластерных соединений и привнесения новых характеристик, не свойственных гомометаллическим аналогам.

Степень разработанности темы исследования. Октаэдрические гетерометаллические кластерные комплексы по сравнению, например, с кубановыми кластерными комплексами, изучены достаточно слабо. Несмотря на то, что примеры гетерометаллических полимерных фаз Шевреля $\text{M}_{6-x}\text{M}'_x\text{Q}_8$ ($\text{M} = \text{Re}$, $\text{M}' = \text{Mo}$, $\text{Q} = \text{S}$, Se , $x = 2$; $\text{Q} = \text{Te}$, $x = 4$; $\text{M} = \text{Re}$, $\text{M}' = \text{Mo}$, $\text{Q} = \text{Se}$, $x = 1.5$; $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{M}' = \text{Ru}$, $\text{Q} = \text{Te}$, $x = 0.5, 1, 1.5$; $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{M}' = \text{Rh}$, $\text{Q} = \text{Te}$, $x = 0.5$; $\text{M} = \text{Nb}$, $\text{M}' = \text{Ru}$, $\text{Q} = \text{Te}$, $x = 2.83 - 3.5$) известны давно, исследование молекулярных октаэдрических гетерометаллических кластерных комплексов ограничено несколькими публикациями. Ранее

были получены растворимые гетерометаллические комплексы $[\text{Re}_{6-x}\text{Os}_x\text{Se}_8\text{L}_6]$ ($x = 1, 2, 3$; $\text{L} = \text{Cl}, \text{PEt}_3, \text{OH}$); $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{L}_6]$ ($\text{L} = \text{Cl}, \text{CN}, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}$); $[\text{Mo}_{6-x}\text{W}_x\text{Cl}_8\text{L}_6]$ ($x = 1-5$; $\text{L} = \text{Cl}, \text{F}$); $\text{CaK}_4[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6]$. Важно отметить, что детальное изучение влияния замещения атомов металла в ядре на свойства октаэдрических кластерных комплексов до начала данной работы не проводилось. Во многом это вызвано отсутствием методик получения подобных соединений в виде индивидуальных фаз, не содержащих примесей других гетерометаллических и гомометаллических кластеров.

Целью данной работы являлось получение, изучение строения и свойств гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8\}$ ($x = 1-3$).

Для достижения этой цели решались **следующие задачи**:

- разработка и оптимизация методов получения гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($x = 1-3$);
- выделение гетерометаллических кластерных комплексов с определенным соотношением металлов в кластерном ядре в виде индивидуальных соединений;
- исследование состава и строения полученных соединений;
- изучение влияния состава ядра на спектроскопические характеристики, окислительно-восстановительные свойства и реакционную способность октаэдрических гетерометаллических кластерных комплексов.

Научная новизна работы состоит в том, что совокупностью методов показано, что высокотемпературный раствор-расплавный синтез приводит к образованию фазы $\text{K}_6[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_5]$ – твердого раствора, содержащего кластерные ядра $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8\}$ с разным соотношением Re/Mo . Найдены условия для выделения гетерометаллических кластерных анионов $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ в виде индивидуальных соединений. Методами спектроскопии протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения (**EXAFS**) и квантово-химических расчетов в теории функционала плотности (**DFT**) доказано, что гетерометаллические кластеры с ядрами $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$ и $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$ претерпевают сильное искажение в результате окисления. Наличие нескольких обратимых одноэлектронных переходов для гетерометаллических кластерных анионов $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ в растворе продемонстрировано методом циклической вольтамперометрии (**ЦВА**). Кластерный комплекс $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ был использован в качестве строительного блока для получения координационных полимеров с катионами $3d$ -металлов. Показано, что взаимодействие кластерного аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ с амминокомплексом кадмия(II) в присутствии галогенид-ионов приводит к образованию изоструктурных соединений $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), образующих

трехмерные ковалентно связанные каркасы. Эти соединения способны к обратимому окислению с изменением зарядового состояния аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ без разрушения полимерного каркаса. Экспериментально показана возможность замещения апикальных цианидных лигандов для кластерных комплексов $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ и $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ на производные фосфина и пиридина.

Получено и охарактеризовано 23 новых кластерных гетерометаллических соединения, строение 19 из которых исследовано методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Практическая значимость работы. В ходе работы получена новая информация о способах получения, строении и свойствах гетерометаллических кластерных комплексов $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($x = 1, 2, 3, n = 4 - 6$). Ограничения метода РСА при определении геометрии металлоостова в полученных структурах гетерометаллических кластерных комплексов преодолевались с использованием данных EXAFS и квантово-химических расчетов в теории функционала плотности. Эти методы могут быть использованы для уточнения локальной геометрии других гетерометаллических многоядерных комплексов или кластерных соединений, в кристаллических структурах которых наблюдаются совместная заселенность кристаллографических позиций атомов металла и высокая степень разупорядочения. Экспериментальные данные, показывающие, что высокотемпературный раствор-расплавный синтез приводит к образованию твердого раствора, содержащего изозарядные гетерометаллические кластерные комплексы с разным соотношением металлов, имеют ценность для анализа широкого ряда кластерных соединений и твердых растворов, получаемых методом высокотемпературного синтеза. Использование различий в окислительно-восстановительных свойствах гетерометаллических кластерных анионов и растворимости их солей открывает способ выделения таких электрохимически активных кластерных комплексов в виде индивидуальных соединений. Показано, что гетерометаллический кластерный комплекс может подвергаться обратимому окислению в структуре каркаса координационного полимера с изменением спектроскопических характеристик твердого образца без разрушения полимерной структуры.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает в себя разработку и оптимизацию условий синтеза гетерометаллических кластерных комплексов, в том числе в виде индивидуальных соединений, с определенным соотношением металлов в ядре, изучение их состава, строения и физико-химических свойств. Для достоверной характеристики полученных соединений проводилось определение элементного состава полученных образцов методами энерго-

дисперсионного анализа (ЭДА), CHN-анализа и масс-спектрометрии высокого разрешения. Изучение строения полученных соединений осуществлялось совокупностью методов рентгеноструктурного, рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), EXAFS, а также квантово-химических расчетов в рамках DFT. Влияние состава ядра на спектроскопические свойства гетерометаллических кластерных комплексов изучалось методом электронной спектроскопии поглощения (ЭСП). Изучение электрохимических свойств гетерометаллических кластеров проводилось методом ЦВА в неводных растворах. Парамагнитные свойства твердых образцов соединений были изучены методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

На защиту выносятся:

- методика синтеза, состав и строение фазы $K_6[Re_{6-x}Mo_xSe_8(CN)_5]$, содержащей кластерные ядра $\{Re_{6-x}Mo_xSe_8\}$ с разным соотношением Re/Mo;
- методики синтеза гетерометаллических кластерных комплексов $[Re_{6-x}Mo_xSe_8(CN)_6]^{n-}$ ($x = 1, 2, 3; n = 4 - 6$) в виде индивидуальных соединений;
- анализ кристаллографических данных 19 новых гетерометаллических кластерных соединений;
- результаты исследования полученных комплексов методами ЭСП, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, ^{77}Se ЯМР и EXAFS;
- данные об электронном строении анионов $[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{n-}$ ($n = 4 - 7$), $[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]^{n-}$ ($n = 4 - 6$) и $[Re_5MoSe_8(CN)_6]^{n-}$ ($n = 3 - 5$), полученные методом квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности;
- потенциалы окислительно-восстановительных переходов гетерометаллических кластерных комплексов, определенные методом ЦВА в растворе;
- исследование реакций солей кластерного аниона $[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{5-}$ с солями катионов Cd^{2+} и 3d-металлов (Co^{2+} , Ni^{2+}) в водно-аммиачных растворах;
- методики замещения апикальных лигандов цианокластеров $[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{5-}$ и $[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]^{5-}$ на производные пиридина и фосфина.

Степень достоверности результатов исследования обеспечивается согласованностью экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования, а также согласованностью экспериментальных результатов с данными других исследований. Корректность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью. Признание результатов работы мировым

научным сообществом подтверждается наличием публикаций по результатам выполненной работы в рецензируемых международных журналах.

Личный вклад автора в работу заключается в поиске и анализе существующих литературных данных в области интереса выполняемого исследования, планировании и проведении необходимых экспериментов, обработке их результатов. Получение всех рассматриваемых в работе гетерометаллических кластерных соединений и рост монокристаллов соединений для РСА, запись электронных спектров поглощения, регистрация порошковых дифрактограмм и их анализ, моделирование экспериментальных спектров EXAFS и интерпретация спектроскопических данных были выполнены диссертантом. Расшифровка и уточнение данных РСА проводились при участии соискателя. Постановка целей и задач исследования проводилась совместно с руководителями. Анализ, интерпретация экспериментальных результатов и подготовка материалов к публикации осуществлялись совместно с соавторами работ и руководителями.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на конференции CLUSPOM-1 (Rennes, France, 2016), на семинаре с международным участием в рамках программы «CLUSPOM-1» (Алтайский край, 2016), International Symposium on Metal Complexes (Dijon, France, 2017), XXVII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород, 2017), конкурсе-конференции молодых ученых ИИХ СО РАН (Новосибирск, 2017), LIA CLUSPOM Conference (Gif-sur-Yvette, France, 2018); Matters, Molecules and Materials (3M) Doctoral School Day (Brest, France, 2019).

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, из них 3 – в международных журналах, и 1 – в российском издании, входящих в международную базу научного цитирования Web of Science. Опубликовано 7 тезисов докладов на международных и Российских конференциях.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 6. «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные» и п.7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Структура и объём работы. Диссертация изложена на 147 страницах, содержит 65 рисунков, 19 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы (213 наименований) и приложений.

Работа проводилась в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНХ СО РАН, а также в рамках проекта РФФИ № 16-33-00085. Исследование было поддержано стипендией французского правительства (стипендия Вернадского).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* показана актуальность выбранной темы диссертационного исследования, степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи данной работы, представлены научная новизна, практическая значимость работы и изложены положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы в области синтеза, строения и свойств гетерометаллических высоковалентных кластерных комплексов переходных металлов.

Во введении литературного обзора рассмотрена актуальность идеи замещения атомов металла в кластерном ядре как инструмента влияния на функциональные свойства кластерного комплекса, отмечена недостаточная изученность высоковалентных гетерометаллических кластерных комплексов. Сформулирована основная цель литературного поиска, заключающаяся в систематизации существующих литературных данных по особенностям строения и свойств гетерометаллических высоковалентных кластерных комплексов переходных металлов, а также изучению полученных закономерностей и сравнению существующих примеров замещения среди высоковалентных кластерных комплексов разной нуклеарности.

В первой части литературного обзора кратко рассмотрены основные понятия, используемые в химии кластерных комплексов для описания строения и электронного состояния кластерных комплексов, такие как нуклеарность, металлоостов, кластерное ядро, внешние/внутренние лиганды, кластерный комплекс и кластерные скелетные электроны.

Вторая часть литературного обзора посвящена особенностям строения гетерометаллических кластерных комплексов. Приведены известные в литературе примеры гетерометаллических трехъядерных, четырехъядерных и шестиядерных кластерных соединений переходных металлов. Описана геометрия металлоостова и виды внешнего и внутреннего лигандного окружения, встречающихся среди гетерометаллических молекулярных кластерных комплексов и полимерных структур с конденсированными кластерными ядрами.

Третья часть литературного обзора посвящена описанию известных в литературе методов получения гетерометаллических кластерных комплексов. Рассмотрены экспериментальные условия формирования гетерометаллических кластерных ядер. Методики получения условно разделены на высокотемпературный синтез и реакции в растворах.

Четвертая часть литературного обзора рассматривает реакционную способность гетерометаллических кластерных комплексов. Рассмотрены реакции с изменением числа атомов металлоостова, лигандного окружения гетерометаллических кластерных комплексов, а также их взаимодействия с катионами переходных металлов с образованием координационных полимеров различной топологии.

Пятая часть литературного обзора посвящена особенностям электронного строения гетерометаллических кластерных комплексов и их гомометаллических аналогов.

В шестой части литературного обзора рассматриваются окислительно-восстановительные свойства гетерометаллических кластерных комплексов в сравнении с их гомометаллическими аналогами. Отмечено, что неизовалентное замещение атомов металла приводит к значительному изменению числа и потенциала окислительно-восстановительных переходов высоковалентных кластерных комплексов.

На основании анализа литературных данных показано, что гетерометаллическое замещение оказывает значительное влияние на электронное строение кластерных комплексов и их окислительно-восстановительные свойства, определены основные сложности экспериментального исследования гетерометаллических кластерных комплексов.

Вторая глава содержит описание методик получения соединений октаэдрических селенидных кластеров Re/Mo с ядрами $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8\}$ ($x = 1, 2, 3$), а также информацию об использованных исходных реагентах и материалах, оборудовании и методах исследования. Приводятся результаты исследования полученных соединений методами ЭДА, РФА, масс-спектрометрии, электронной спектроскопии поглощения, элементного CHN-анализа, ЯМР, ИК-спектроскопии.

В третьей главе представлено описание результатов экспериментов и их обсуждение.

3.1. Описание строения полученных соединений

По данным рентгеноструктурного анализа, полученные соединения построены аналогично известным октаэдрическим кластерным комплексам типа $[\text{M}_6\text{Q}_8\text{L}_6]$. Атомы рения и молибдена образуют октаэдрический металлоостов $\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x$. Внутренние селенидные лиганды координируются по типу μ_3 к каждой грани октаэдра $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\}$, образуя кластерное ядро $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8\}$ $x = 1, 2, 3$. Каждый атом металла дополнительно координи-

рован внешним лигандом (рис. 1). Атомы рения и молибдена во всех полученных структурах разупорядочены по общим позициям металлоостова, что затрудняет изучение локальной геометрии металлоостова и изомерного состава полученных соединений.

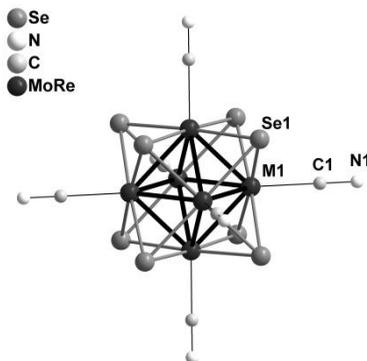
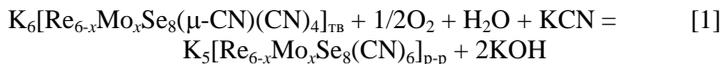


Рис. 1. Структура аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ в структуре соединения $\text{K}_5[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

3.2. Получение гетерометаллических кластерных комплексов в виде индивидуальных соединений

Высокотемпературная реакция MoSe_2 и ReSe_2 с расплавом цианида калия в интервале температур $630\text{--}800^\circ\text{C}$ в условиях ампульного синтеза приводит к образованию октаэдрических кристаллов полимерного соединения $\text{K}_6[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\mu\text{-CN})(\text{CN})_4]$. Соотношение металлов в его составе зависит от температуры реакции, x изменяется с 3.0 до 2.4 при увеличении температуры синтеза с 630 до 800°C . Соединение имеет цепочечное строение, кластерные ядра объединяются в цепочку через мостиковые цианидные лиганды (рис. 2).

Нагревание полимера в воде в присутствии кислорода воздуха и небольших количеств цианида калия приводит к разрушению полимерной структуры и образованию растворимых молекулярных комплексов $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$, где все шесть цианогрупп являются терминальными. Окислительная деполимеризация протекает согласно уравнению:



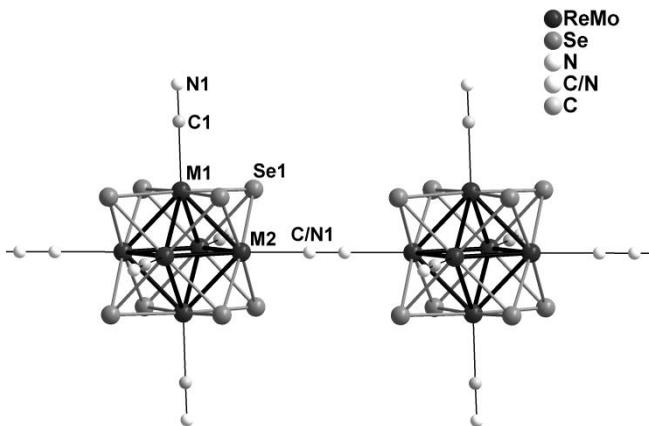


Рис. 2. Строение фрагмента полимерной цепочки $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_4]_n^{6-}$ в структуре соединения $\text{K}_6[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\mu\text{-CN})(\text{CN})_4]$.

Масс-спектрометрическое исследование состава продуктов деполимеризации показало, что увеличение температуры синтеза полимера приводит к увеличению доли ядра $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$ и уменьшению доли ядра $\{\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{Se}_8\}$ (рис. 3). Окислительная деполимеризация $\text{K}_6[\text{Re}_{3.6}\text{Mo}_{2.4}\text{Se}_8(\mu\text{-CN})(\text{CN})_4]$, полученного при 800°C , приводит к образованию растворимой в воде соли состава $\text{K}_5[\text{Re}_{3.6}\text{Mo}_{2.4}\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Исходя из данных элементного и масс-спектрометрического анализа, полученная соль содержит смесь кластерных анионов $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ и $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$.

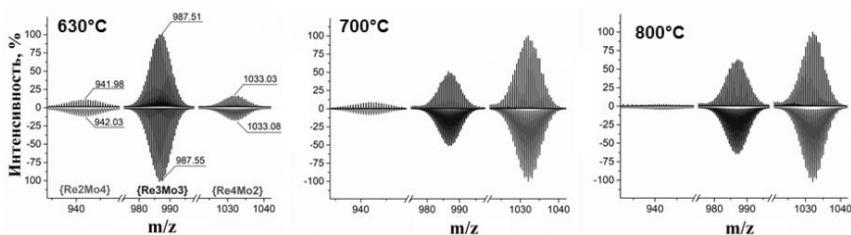


Рис. 3. Масс-спектрометрический анализ продуктов окислительной деполимеризации полимеров $\text{K}_6[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\mu\text{-CN})(\text{CN})_4]$, полученных при различных температурах.

Экспериментальным путем обнаружено, что при добавлении избытка бромид тетрабутиламмония к водному раствору $\text{K}_5[\text{Re}_{3.6}\text{Mo}_{2.4}\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ в присутствии кислорода воздуха из раствора осаждается соль $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]$. Масс-спектр раствора полученной соли в CH_2Cl_2 содержит только аддукты кластерного аниона $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$.

с катионами тетрабутиламмония. В ходе экспериментов было показано, что полное осаждение кластера $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ происходит в интервале pH 7-9. Кластерный анион $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ в этих экспериментальных условиях остается в растворе и может быть в дальнейшем выделен в твердую фазу в виде солей $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ или $\text{K}_5[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]$.

Обнаружено, что при взаимодействии диселенидов молибдена и рения с цианидом калия при 800°C наряду с полимером $\text{K}_6[\text{Re}_{3,6}\text{Mo}_{2,4}\text{Se}_8(\mu\text{-CN})(\text{CN})_4]$ образуется молекулярное соединение $\text{K}_5[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]$, содержащее кластерный анион $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{5-}$. Полученная соль хорошо растворима в воде и легко отделяется от кристаллов полимера. Кластерный анион $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ из полученного раствора был выделен в твердую фазу в виде соли $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]$. Масс-спектрометрический и элементный анализ полученной соли не выявили наличие примесей кластерных комплексов с другим составом ядра.

Изменение условий высокотемпературной реакции и различия в окислительно-восстановительных свойствах кластерных комплексов с разным соотношением металлов позволило получить кластерные комплексы $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{n-}$, $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ и $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ в форме индивидуальных соединений.

3.3. Геометрия металлоостова по данным РСА

Анализ межатомных расстояний в структурах соединений, содержащих ядра $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$ показывает, что *средние* расстояния М–М слабо зависят от числа кластерных скелетных электронов. Во всех изученных структурах гетерометаллический металлоостов является слабо искаженным, разница между наиболее длинными и короткими связями металл-металл составляет менее 0.04 \AA .

Для гетерометаллических ядер возможна изомерия (за исключением металлоостова состава $\{\text{M}_5\text{M}'\}$). На рис. 4 изображено возможное расположение атомов металла в $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\}$, $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\}$ и $\{\text{Re}_5\text{Mo}\}$ с указанием высшей возможной точечной группы симметрии металлоостова.

Симметрия кластерного аниона в кристаллической структуре и точечная группа симметрии изомеров $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\}$ и $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\}$, как правило, не совпадают. Следовательно, гетерометаллические анионы, содержащие различные изомеры металлоостова, разупорядочены по возможным ориентациям в кристалле, что приводит к усредненной картине межатомных расстояний и слабому искажению металлоостова. Совместная занятость позиций атомами рения и молибдена в металлоостове во всех исследованных структурах подтверждает это предположение.

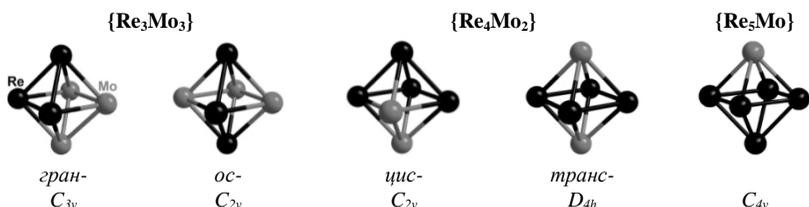


Рис. 4. Варианты расположения атомов металла в металлоостовах $\{Re_{6-x}Mo_x\}$ ($x = 1-3$) и их точечные группы симметрии.

3.4. Анализ изомерного состава

Анализ изомерного состава гетерометаллических кластерных комплексов проводили методом ^{77}Se ЯМР в растворах солей $K_5[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]$ и $(n-Bu_4N)_4[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]$, содержащих диамагнитные 22 электронные кластерные анионы $[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{5-}$ и $[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]^{4-}$, соответственно (рис. 5).

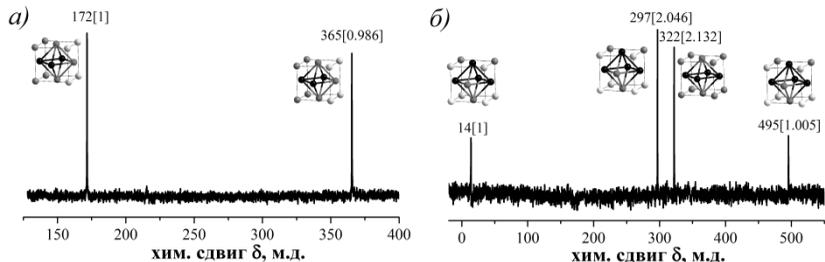


Рис. 5. ^{77}Se ЯМР спектры для $K_5[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]$ в D_2O (а) и $(n-Bu_4N)_4[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]$ в CD_3COCD_3 (б).

Данные ^{77}Se ЯМР свидетельствуют в пользу того, что ядро $\{Re_3Mo_3Se_8\}$ существует в виде одного изомера – *ос*- $\{Re_3Mo_3Se_8\}$, тогда как ядро $\{Re_4Mo_2Se_8\}$ в экспериментальных условиях существует в виде *цис*- и *транс*-изомера в соотношении, близком к 2:1.

3.5. Квантово-химические расчеты гетерометаллических кластерных анионов $[Re_{6-x}Mo_xSe_8(CN)_6]^{n-}$

Для анализа геометрии и электронного строения гетерометаллических кластерных комплексов использовались квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности. Диаграмма молекулярных орбиталей для *ос*-изомера электроноточного (24 кластерных скелетных электрона – КСЭ) аниона $[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{7-}$ приведена на рис. 6. Диаграмма содержит блок занятых связующих орбиталей и блок свободных разрыхляющих орбиталей, располагающийся выше. Две связующие молекулярные орбитали (МО) располагаются выше остальных (высшие занятые МО –

ВЗМО и **ВЗМО-1**), что приводит к образованию двух энергетических щелей: первая отделяет граничные орбитали и составляет около 1.6 эВ, вторая отделяет орбитали **ВЗМО** и **ВЗМО-1** от нижележащих занятых орбиталей и составляет 0.8 эВ. Диаграммы других гетерометаллических анионов имеют сходное расположение энергетических уровней.

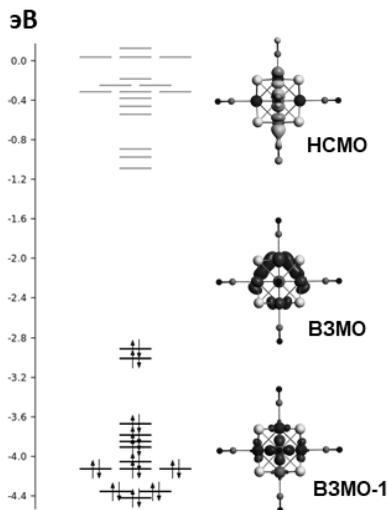


Рис. 6. Диаграмма молекулярных орбиталей *ос*-изомера аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$; изображение орбиталей **ВЗМО**, **ВЗМО-1**, **НСМО** (низшая свободная МО).

Анализ геометрии гетерометаллических анионов методом квантово-химических расчетов показал, что удаление электронов с орбиталей электроноточных гетерометаллических кластерных анионов приводит к изменению энергии орбитали **ВЗМО-1**, сопровождаемому значительным искажением металлоостова. Изменение средних расстояний **Re-Re**, **Re-Mo** и **Mo-Mo** при удалении электронов с орбиталей *ос*- и *гран*-изомеров кластера $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ приведено на рис. 7.

Для экспериментального подтверждения искажения использовали метод рентгеновской спектроскопии поглощения, который позволяет определять локальное окружение атомов в структуре соединения.

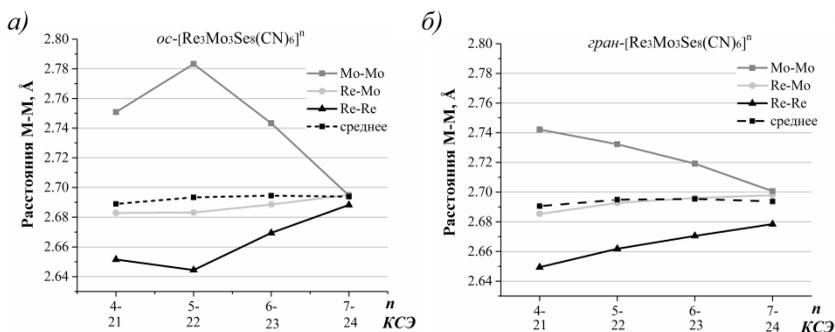


Рис. 7. Рассчитанные расстояния М-М для ос- (а) и гран-изомеров (б) кластера $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$.

3.6. Рентгеновская спектроскопия поглощения

Кластерные комплексы с наиболее искаженным металлоостовом (по данным квантово-химических расчетов) $\text{K}_5[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]$, содержащие 22 КСЭ, были выбраны для анализа межатомных расстояний методом EXAFS.

Рассчитанные кривые, полученные после уточнения, хорошо совпадают с экспериментальными зависимостями. Межатомные расстояния М-М, полученные для кластерного аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ методом EXAFS, приведены в табл. 1. Видно, что расстояния Re-Re короче, чем средние расстояния М-М, а расстояния Мо-Мо заметно длиннее. Сравнение межатомных расстояний М-М, полученных методом EXAFS и квантово-химических расчетов в рамках DFT показало, что в обоих случаях наблюдается схожее искажение металлоостова: удлинение связей Мо-Мо и укорочение связей Re-Re.

Таблица 1

Сравнение расстояний М-М (Å) для ос-изомера 22-электронного аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$, полученных по данным различных методов исследования (<среднее>)

Расстояние	EXAFS	DFT	PCA
Мо-Мо	2.776	<2.783>	–
Мо-Re	2.688	<2.683>	–
Re-Re	2.634	<2.645>	–
М-М	<2.693>	<2.693>	2.6494(9)

Данные EXAFS и квантово-химические расчеты показывают, что металлоостовы Re_3Mo_3 и Re_4Mo_2 в анионах сильно искажены. Полученное искажение невозможно определить из структурных данных, полученных методом PCA, так как симметрия металлоостова не совпадает с симметрией

структур, дифракционные данные содержат усредненные положения атомов металла и, следовательно, усредненные межатомные расстояния.

3.7. Исследование окислительно-восстановительных свойств

Окислительно-восстановительные свойства полученных кластерных комплексов $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ $x = 1, 2, 3$ были изучены методом циклической вольтамперометрии (рис. 8).

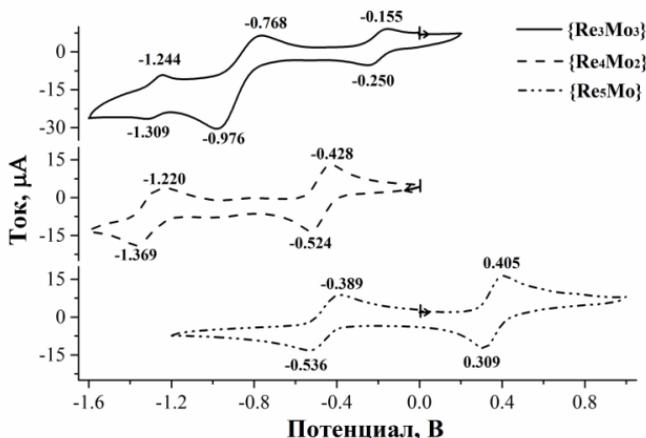


Рис. 8. ЦВА для $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ $x = 1, 2, 3$ в CH_3CN (электрод сравнения - Ag/AgCl), скорость развертки 0.2 В/сек.

Последовательная замена атомов рения на атомы молибдена в кластерном ядре цианоккомплексов $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ приводит к увеличению заряда изоэлектронных анионов и появлению дополнительных (по сравнению с $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$) окислительно-восстановительных переходов. Значения электрохимических потенциалов гетерометаллических кластерных анионов $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ располагаются между известными значениями для гомометаллических рениевых и молибденовых цианокластеров. Смещение потенциалов окисления по сравнению с рениевыми аналогами в область отрицательных значений приводит к стабилизации электронодефицитных состояний гетерометаллических анионов.

3.8. Электронные спектры поглощения

Электронные спектры поглощения (ЭСП) солей кластерных анионов $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($x = 1, 2, 3$) с разным зарядом были зарегистрированы в водных растворах и ацетонитриле (рис. 9). Анионы $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{6-}$ и $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{6-}$ были получены при восстановлении калиевых солей кластеров $\text{K}_5[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ избытком NaBH_4 в водном растворе.

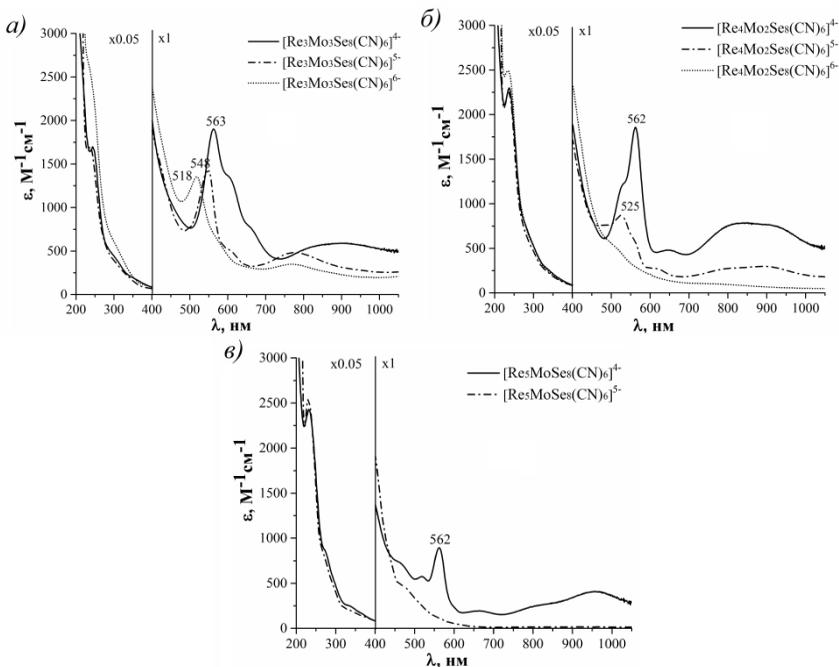


Рис. 9. ЭСП растворов солей кластерных анионов: $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($n = 4 - 6$) (а); $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($n = 4 - 6$) (б); $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($n = 4, 5$) (в).

Спектры поглощения кластерных анионов $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})]^{n-}$ ($x = 1, 2, 3$) в растворе изменяются закономерно с изменением состава ядра и зарядового состояния кластера.

Максимумы характеристичных полос поглощения в видимой области спектра анионов одного состава смещаются в сторону больших длин волн при уменьшении заряда кластерного аниона, что приводит к соответствующему изменению цвета растворов.

Цвет раствора анионов разного состава коррелирует с числом КСЭ: растворы анионов $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})]^{6-}$ и $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})]^{5-}$, содержащих 24 КСЭ, имеют желтую окраску, 23 электронные кластеры $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})]^{6-}$, $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})]^{5-}$ и $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})]^{4-}$ — оранжевые, 22 электронные анионы $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})]^{5-}$ и $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})]^{4-}$ имеют розовую окраску, а кластерный анион $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})]^{4-}$, содержащий 21 КСЭ, имеет голубую окраску.

3.9. Взаимодействие цианокластеров с аминоккомплексами переходных металлов

Как и большинство цианокомплексов металлов, анионы $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ образуют малорастворимые соединения с катионами переходных металлов. В данной работе для получения монокристаллов использовался метод встречной диффузии растворов.

Было найдено, что взаимодействие водно-аммиачного раствора солей кобальта (II) и никеля (II) с водным раствором $\text{K}_5[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ приводит к образованию изоструктурных координационных полимеров $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]_4\{[\text{M}(\text{NH}_3)_2]\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2\} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) слоистого строения.

Изучение взаимодействия водного раствора кластерного комплекса $\text{K}_5[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ с водно-аммиачными растворами солей кадмия (II) показало, что состав и строение образующихся соединений зависит от природы некластерных анионов, присутствующих в растворе. При использовании в реакции ацетата кадмия образуются кристаллы соединения $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ цепочечного строения. Использование хлорида кадмия приводило к образованию смеси кристаллов ранее полученного соединения $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и содержащего хлорид-анион соединения $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{Cl}$, имеющего каркасное строение (рис. 10). При добавлении избытка галогенидов калия к раствору ацетата кадмия были получены соединения $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) с аналогичным $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{Cl}$ каркасным строением. Использование избытка роданида калия приводило к образованию соединения $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})]\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}$.

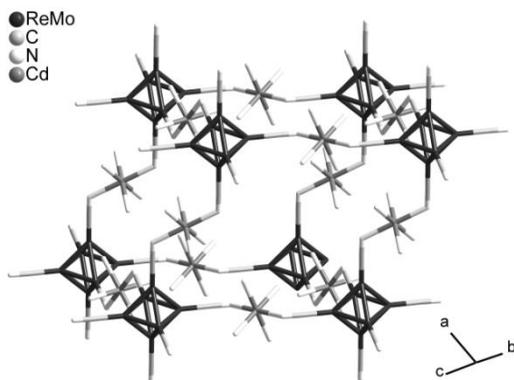


Рис. 10. Упрощенное строение фрагмента каркаса соединения $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{Cl}$. Атомы селена и водорода не показаны.

Каркасы в полученных структурах являются дважды взаимопроникающими и связаны между собой вектором трансляции с координатами $(2/3, 1/3, 1/3)$. Взаимодействие между двумя каркасами осуществляется за счет водородных связей между атомами водорода молекул аммиака, координированных к катионам кадмия, и галогенид-анионами (рис. 11).

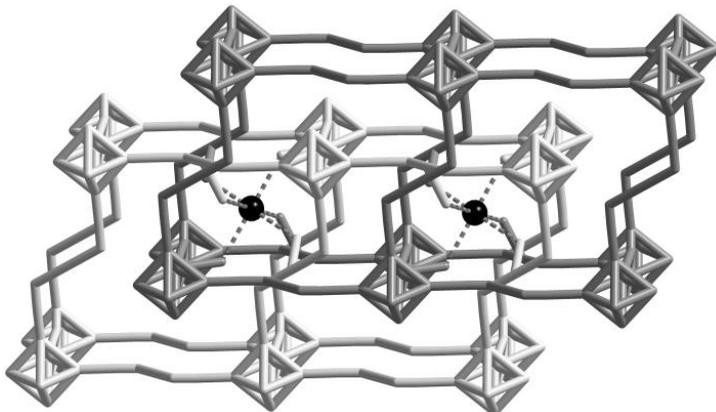


Рис. 11. Упрощенное строение взаимопроникающих каркасов $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{Cl}$. Атомы азота апикальных аминогрупп, атомы селена и водорода не показаны, черным изображены хлорид-анионы.

Полученные соединения $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{X}$ подвергаются обратимому окислению при отжиге на воздухе, что приводит к частичной аморфизации исследуемого образца. Выдержка отожженных образцов в парах аммиака или гидразина приводит к восстановлению кластерного комплекса и возвращению кристалличности образца (рис. 12). Смещение максимумов полос в видимой области спектров отражения твердых образцов при окислении и восстановлении (рис. 13) соответствует аналогичным смещениям в спектрах поглощения растворов кластерного аниона при изменении его электронного состояния. Изменение зарядового состояния кластерного аниона в структуре полимерного каркаса также приводит к изменению цвета твердых образцов.

Обратимое окисление/восстановление аниона в составе каркасной полимерной структуры осуществляется без ее разрушения, что является редким явлением в химии координационных полимеров.

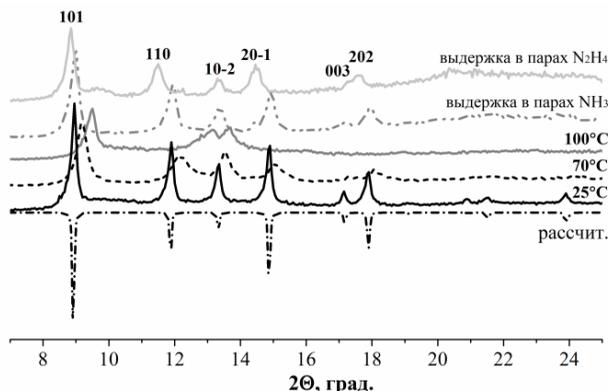


Рис. 12. Дифрактограммы для образца $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{I}$ после отжига при различных температурах и выдержки в парах аммиака и гидразина.

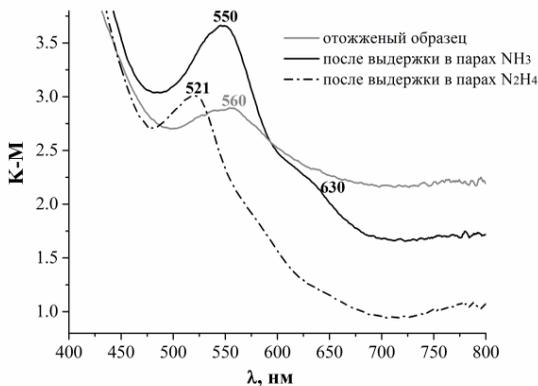


Рис. 13. Спектры диффузного отражения для образцов соединения $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{I}$ в видимой области.

3.10. Замещение цианидных лигандов

Гетерометаллические кластерные комплексы с ядрами $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Q}_8\}$ $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ образуются в расплаве цианида калия и на момент начала работы были получены только с цианидными апикальными лигандами. Примеры замещения цианидных лигандов высоковалентных кластерных комплексов в литературе до начала данного исследования отсутствовали, что делало невозможным изучение зависимости физико-химических свойств гетерометаллических кластерных комплексов от типа апикальных лигандов.

В ходе данной работы был найден подход к замещению цианидных лигандов гетерометаллических кластеров на органические молекулы.

Показано, что замещение цианидных лигандов в кластерных комплексах $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ и $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ на пиридиновые и фосфиновые лиганды протекает в условиях сольвотермального синтеза, с образованием нейтральных комплексов $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\text{tbp}_6]$ и $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\text{L}_6]$ ($\text{L} = \text{tbp} - 4\text{-третбутилпиридин}, \text{PPh}_3$).

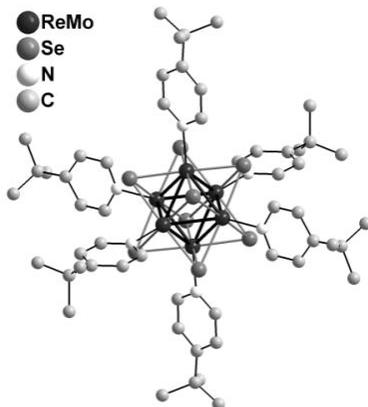


Рис. 14. Строение комплекса $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{tbp})_6]$.

В **заключении** диссертационной работы кратко подведены итоги исследования, показано возможное направление дальнейшего развития работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что высокотемпературная реакция ReSe_2 и MoSe_2 в расплаве цианида калия приводит к образованию фазы состава $\text{K}_6[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_5]$ ($x = 2.4 \div 3$), содержащей кластерные ядра $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$, $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$ и $\{\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{Se}_8\}$. С увеличением температуры синтеза с 630 до 800°C содержание ядра $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$ возрастает, а $\{\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{Se}_8\}$ – уменьшается.

2. Найден экспериментальные условия разделения кластерных анионов $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и их выделения в виде индивидуальных соединений $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ ($x = 1 - 3$), основанные на различии окислительно-восстановительных свойств анионов и разной растворимости их солей.

3. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности и рентгеновской спектроскопии поглощения, средние расстояния $\text{M}-\text{M}$ в металлоостове практически не зависят от числа кластерных скелетных электронов, при этом длины связей $\text{Mo}-\text{Mo}$ в металлоостове увеличиваются с уменьшением

числа КСЭ, а Re–Re уменьшаются, что сопровождается значительным искажением металлоостова.

4. Показано, что увеличение числа атомов молибдена в анионах $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($x = 1 - 3$, $n = 4 - 6$) приводит к уменьшению электрохимических потенциалов и изменению оптических спектров поглощения. Уменьшение числа кластерных скелетных электронов в анионах вызывает смещение полос поглощения в видимой области в сторону больших значений длин волн.

5. Установлено, что цианокомплекс $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ вступает в реакции с аминоккомплексами переходных металлов с образованием координационных полимеров разного строения. Взаимодействие этого аниона с аминоккомплексом кадмия(II) в присутствии галогенид-ионов приводит к образованию изоструктурных соединений $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), содержащих трехмерные ковалентно связанные каркасы. Эти соединения способны к обратимому окислению с изменением зарядового состояния аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ без разрушения полимерного каркаса.

6. Показано, что пиридиновые и фосфиновые лиганды в сольвотермальных условиях замещают цианогруппы кластерных анионов $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ и $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ с образованием нейтральных комплексов $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{tbp})_6]$ и $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\text{L}_6]$, $\text{L} = \text{tbp}, \text{PPh}_3$, что открывает возможности получения новых комплексов с гетерометаллическими ядрами и дальнейшего развития химии таких комплексов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Muravieva V.K., Gayfulin Y.M., Ryzhikov M.R., Novozhilov I.N., Samsonenko D.G., Piryazev D.A., Yanshole V.V., Naumov N.G. Mixed-metal clusters with $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$ core: from polymeric solid to soluble species with multiple redox transitions // Dalton Trans. – 2018. – V. 47. – P. 3366-3377.

2. Muravieva V.K., Gayfulin Y. M., Lemoine P., Naumov N. G., Cordier S. Stabilization of interpenetrating cluster-based frameworks promoted by N-H...X hydrogen bonds: synthesis, structures and properties of $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]\}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ and I) // CrystEngComm. – 2018. – V. 20. – P. 4164-4172.

3. Муравьёва В.К., Лемуан П., Кордиер С., Наумов Н.Г. Кристаллическая структура слоистых цианомостиковых координационных полимеров $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]_4\{[\text{M}(\text{NH}_3)_2]\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2\} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) // Журн. структур. химии. – 2019. – Т. 60. – С. 106-113.

4. Muravieva V.K., Gayfulin Y.M., Lappi T.I., Dorcet V., Sukhikh T.S., Lemoine P., Ryzhikov M.R., Mironov Y.V., Cordier S., Naumov N.G. Apical cyanide ligands substitution in heterometallic clusters $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) // Eur. J. Inorg. Chem. – 2019. – С. 2685-2690.

Благодарности

Автор искренне благодарит научных руководителей д.х.н. Наумова Николая Геннадьевича Г. и Ph.D. Кордиер Стефана за поддержку, советы и помощь в ходе выполнения работы. Автор выражает отдельную благодарность к.х.н. Гайфулину Я.М., к.х.н. Помеловой Т.А., д.х.н. Васильевой И.Г. и д.х.н. Баковцу В.В. за помощь в работе над текстом диссертации. Автор благодарит коллектив лаборатории №415 ИНХ СО РАН, а также центр коллективного пользования ЦКП ИНХ СО РАН. Особую благодарность автор выражает посольству Франции за предоставление стипендии для обучения в двойной русско-французской аспирантуре. Автор также благодарит лабораторию международного сотрудничества N°1144 CLUSPOM между Россией и Францией и центр дифрактометрии института химических наук г. Ренна «Centre de Diffractométrie X» (CDIFX).

МУРАВЬЕВА Виктория Константиновна

**Гетерометаллические октаэдрические кластеры с ядрами
{Re_{6-x}Mo_xSe₈} (x = 1–3): получение, строение, свойства**

Изд. лиц. ИД № ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 25.09.2019г.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 203

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090