

На правах рукописи



УЛАНТИКОВ Антон Александрович

**ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ С
ЛИГАНДАМИ ПИРИДИНОВОГО РЯДА: СИНТЕЗ,
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА**

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

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

Научный руководитель:

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Гайфулин Яков Максумович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент **Болотин Дмитрий Сергеевич**
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
профессор кафедры физической органической химии

кандидат химических наук **Ахмадеев Булат Салаватович**
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –
обособленное структурное подразделение ФГБУН «ФИЦ «Казанский
научный центр Российской академии наук», г. Казань, младший научный
сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук, г. Москва

Защита состоится «18» октября 2023г. в 10 часов
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

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

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

Автореферат разослан «24» августа 2023г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Октаэдрические кластерные комплексы рения $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6]^n$ (Q = S, Se, Te) являются объектом неугасаемого интереса исследователей на протяжении вот уже нескольких десятилетий, поскольку обладают рядом перспективных функциональных свойств, таких как яркая фосфоресценция в красной области спектра, способность генерировать синглетный кислород и рентгеноконтрастность. На основе этих свойств в последнее десятилетие было получено множество функциональных материалов, включающих люминесцентные наночастицы, препараты для биовизуализации и фотодинамической терапии, а также жидкие кристаллы. Важной особенностью кластеров рения является способность к обратимому окислению кластерного ядра. При окислении происходит изменение заряда, спектроскопических свойств и магнитного момента кластерных комплексов, однако геометрия ядра не претерпевает значительных изменений, что позволяет обратимо «переключать» эти свойства при помощи приложенного потенциала. В сочетании с высокой химической и термической стабильностью это позволяет использовать кластеры рения в качестве катализаторов и сенсорных материалов.

Было показано, что потенциал окисления кластеров существенно зависит от типа внутренних лигандов Q и апикальных лигандов L, что позволяет получать соединения с требуемым значением потенциала с помощью варьирования лигандного окружения. В то же время, *восстановление* кластеров на основе ядер $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ в случае неорганических лигандов L необратимо и приводит к их разрушению. Координация редокс активных (в данном случае – способных к обратимым окислительно-восстановительным процессам) органических молекул, в частности, соединений пиридинового ряда, делает октаэдрические кластеры способными не только к одноэлектронному окислению кластерного ядра, но и к лиганд-центрированным процессам восстановления. Это направление исследований изучено слабо и представляет большой интерес, поскольку кластеры, способные к многоэлектронным восстановительным процессам, могут быть использованы в качестве катализаторов, магнитных меток и электронных резервуаров. После координации к кластерному ядру значения потенциалов восстановления органических лигандов смещаются в анодную область в сравнении с потенциалами свободных молекул в растворе из-за высокой Льюисовской кислотности ядер $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$, что делает лиганды способными к восстановлению при меньших значениях потенциала. За прошедшие два десятилетия было накоплено некоторое

количество экспериментальных данных об электрохимическом поведении кластеров рения с органическими лигандами, что позволило выявить закономерности между различными параметрами органической молекулы, такими как значение pK_a или параметром Лёвера лигандов, и значениями потенциалов протекания процессов окисления кластера. Однако следует отметить, что на сегодняшний день не обнаружено корреляций, количественно описывающих смещение потенциала восстановления органической молекулы при координации к кластерному ядру.

Таким образом, получение новых октаэдрических кластерных комплексов рения с редокс активными лигандами, изучение их электрохимического поведения и всестороннее исследование их свойств остаётся важной фундаментальной задачей, решение которой приведёт к принципиально новым возможностям в сфере дизайна новых функциональных материалов на основе кластеров рения.

Степень разработанности темы исследования

Химия октаэдрических кластерных комплексов рения с неорганическими терминальными лигандами хорошо изучена. Литература содержит большой объем информации о методах синтеза растворимых дискретных кластерных комплексов рения с формулой $[Re_6Q_8L_6]^{n-}$ ($Q = S, Se, Te$; $L =$ неорганический лиганд). Были всесторонне изучены их спектроскопические свойства как в растворе, так и в твердом теле, а также возможность использования кластеров рения в качестве строительных блоков для получения координационных полимеров и их применения в медицине и биологии. С начала 2000-х начали появляться работы, посвященные каталитической активности кластеров рения с неорганическими терминальными лигандами и получению люминесцентных материалов на их основе.

Изучение же электрохимических свойств октаэдрических кластеров рения до недавнего времени имело несистематический характер и зачастую ограничивалось лишь записью циклической вольтамперограммы (ЦВА) для выявления способности кластеров к обратимым редокс процессам. Координация органических молекул, таких как N-донорные гетероциклы, к кластерному ядру предоставляет множество возможностей для варьирования различных свойств кластеров за счет изменения их электрохимического поведения. Эта область исследований имеет большой потенциал, однако степень её разработанности до начала данной работы была низкой ввиду сложности синтетической работы с кластерными комплексами с редокс активными лигандами класса дииминов. В частности, многие способы их получения демонстрируют невысокие выходы, образование смесей продуктов с различным количеством

координированных органических молекул или низкую растворимость продуктов, что осложняет получение чистых веществ для изучения электрохимическими методами. На момент начала данной работы более 250 кластерных комплексов рения с различными органическими лигандами было охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Среди них всего 14 соединений содержали редокс активные лиганды пиридинового ряда и были охарактеризованы электрохимическими методами. Из этих 14 соединений четыре содержат один редокс активный лиганд, восемь содержат два таких лиганда и два соединения содержат по три редокс активных лиганда. В то же время, для кластеров с четырьмя органическими редокс активными лигандами исследований электрохимических свойств ранее не проводилось.

Целью данной диссертационной работы является синтез, изучение строения, окислительно-восстановительных и спектроскопических свойств тетразамещенных октаэдрических кластерных комплексов рения с общей формулой *транс*-[Re₆Q₈L₄X₂], где Q = S или Se, X = Cl⁻, Br⁻ или CN⁻, L = редокс активный апикальный лиганд пиридинового ряда, а также изучение корреляции электронной структуры и свойств получаемых соединений.

Для достижения этой цели были поставлены **следующие задачи**:

- разработка и оптимизация методов синтеза новых тетразамещенных октаэдрических кластерных комплексов рения с органическими лигандами пиридинового ряда;
- установление состава и строения полученных соединений различными физико-химическими методами;
- изучение электрохимических свойств полученных кластеров в растворе с помощью циклической вольтамперометрии и других вольтамперометрических методов;
- изучение спектроскопических свойств полученных кластерных комплексов;
- проведение квантово-химических расчетов для установления электронной структуры ключевых соединений и интерпретации экспериментальных данных.

Научная новизна

Данное исследование направлено на развитие синтетических подходов и получение семейства новых октаэдрических кластерных комплексов рения, координированных органическими лигандами пиридинового ряда, а также изучение их строения, электрохимических и

спектроскопических свойств. В рамках работы было синтезировано и исследовано 22 новых соединения, строение 12 из которых установлено методом рентгеноструктурного анализа. Впервые показана возможность ступенчатого термически контролируемого замещения цианидных лигандов у октаэдрических кластерных комплексов рения на органическую молекулу.

Изучены электрохимические свойства в растворах для 16 новых растворимых кластеров. Для одного из полученных нерастворимых соединений записана твердотельная ЦВА с использованием пастового электрода. Показано, что в случае тетразамещённых кластеров значения потенциалов первых процессов восстановления свободной органической молекулы всегда претерпевают анодный сдвиг при координации к кластерному ядру $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$. Величина анодного сдвига в основном определяется природой органического лиганда, и в меньшей степени – типом внутренних халькогенидных или внешних галогенидных лигандов кластерного комплекса. Такое поведение в корне отличается от поведения процесса окисления кластерного ядра, потенциал которого в значительной степени определяется типом внутреннего лигандного окружения металлоцентра. На основе полученных экспериментальных данных и их сопоставления с результатами квантово-химических расчетов показана возможность контролируемой независимой настройки положения ВЗМО и НСМО в зависимости от числа и типа органических лигандов.

Записаны спектры люминесценции и определены фотофизические характеристики для ранее неисследованных 22 халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения (данные в твердом теле получены для всех 22 комплексов, в растворе – для 4 из них).

Теоретическая и практическая и значимость работы

В ходе работы разработаны методы получения молекулярных октаэдрических кластерных комплексов рения, содержащих четыре органических лиганда пиридинового ряда и два неорганических лиганда в *транс*-положении. Все соединения были получены с высокими выходами и чистотой, достаточной для проведения высокочувствительных электрохимических исследований. Данные подходы к получению такого типа соединений могут быть распространены на получение ряда комплексов с различными органическими лигандами.

Новые соединения были изучены широким набором физико-химических методов, а их электронная структура определена с помощью квантово-химических расчетов. Это позволило сопоставить и

систематизировать закономерности в изменении свойств кластеров, наблюдаемые для соединений с различным числом и типом апикальных редокс активных лигандов, дополнив имеющиеся наблюдения. Выявленные закономерности могут быть использованы для целенаправленного получения кластерных комплексов рения с желаемыми характеристиками электронной структуры, такими, как ширина запрещенной зоны и потенциал окислительных и восстановительных переходов.

Было проведено систематическое изучение электрохимических свойств полученных соединений. Обнаружено, что все они проявляют способность к обратимому многоэлектронному восстановлению, что открывает перспективы для изучения функциональных свойств подобных соединений в таких областях, как катализ, магнетохимия и химические источники тока.

Строение 12 новых соединений было исследовано методом РСА. Структурные данные депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны для мировой научной общественности.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология исследования включает в себя получение и выделение новых октаэдрических кластерных комплексов рения, координированных четырьмя органическими лигандами пиридинового ряда, выращивание их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, приготовление образцов для аналитических исследований, а также изучение их окислительно-восстановительных и спектроскопических свойств. Для достоверной характеристики полученных соединений использован набор физико-химических методов анализа: рентгеноструктурный анализ (РСА), элементный (CHNS) анализ, рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия (ЭДА), инфракрасная спектроскопия (ИК), электронная спектроскопия поглощения в видимой и УФ-области (ЭСП), диффузное отражение, спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), термогравиметрия (ТГ), циклическая вольтамперометрия (ЦВА), дифференциально-импульсная вольтамперометрия (ДИВ), квадратно-волновая вольтамперометрия (КВВ), кулонометрия. Для установления электронной структуры и интерпретации спектроскопических данных проводились квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности (DFT).

Положения, выносимые на защиту:

- оптимизированные методики синтеза новых октаэдрических кластерных комплексов рения *транс*-[Re₆Q₈L₄X₂], где Q = S или Se, X = Cl⁻, Br⁻ или CN⁻, L = редокс активный апикальный лиганд пиридинового ряда;
- строение и геометрические характеристики полученных соединений;
- данные об электрохимических и спектроскопических свойствах полученных соединений;
- результаты исследования электронного строения ключевых соединений.

Личный вклад автора

Диссертантом самостоятельно проводились все синтезы, указанные в экспериментальной части, а также все электрохимические исследования. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных физико-химическими методами, использованными в работе, а также в анализе электронной структуры соединений. Разработка плана исследования, обсуждение результатов и подготовка публикаций по теме диссертации проводились совместно с соавторами и научным руководителем.

Публикации по теме диссертации

Результаты работы опубликованы в виде 5 статей, из них 1 статья в российском журнале и 4 в международных. По теме работы в материалах российских и международных конференций опубликованы тезисы 7 докладов. Все издания индексируются информационно-библиографическими базами данных Web of Science, Scopus и входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований.

Степень достоверности и апробация результатов исследований

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов друг с другом, а также с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их публикация в высокорейтинговых рецензируемых международных журналах.

Основные результаты исследований были представлены автором на 7 международных и российских конференциях: 57-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2019), V Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2019 (Новосибирск, 2019), 13-й симпозиум с международным участием ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ (Новосибирск, 2020), 59-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2021), Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии (Плёт, 2021), Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Ольгинка, 2021), Кластер-2022 (Нижний Новгород, 2022)

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует направлениям исследований: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 171 странице, содержит 86 рисунков, 16 таблиц и приложений. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждений (гл. 3), выводов, заключения, списка цитируемой литературы (227 ссылки) и приложения.

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). Кроме того, работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-70112 и № 18-29-04007) и Российского научного фонда (проект № 19-73-21196 и № 22-73-10181).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** приведено обоснование актуальности работы и описана степень разработанности темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи работы, описаны методология и методы исследования, а также изложены основные положения, выносимые на защиту, и научная новизна полученных результатов.

В **первой главе** диссертации приводится краткий обзор имеющихся сведений об октаэдрических кластерных комплексах рения, молибдена и вольфрама, для которых были изучены электрохимические свойства. Показано, что среди октаэдрических кластерных комплексов переходных металлов наиболее широко изучены электрохимические свойства кластеров рения. Для них выявлены корреляции между значениями потенциалов протекания процессов окисления кластерного ядра с 24 до 23 кластерных скелетных электронов (КСЭ) и такими параметрами органических лигандов, как значение кислотности pK_a и сумма электрохимических параметров Лёвера E_L . В то же время, корреляции, найденные для значений потенциалов восстановления (в случае кластеров с редокс активными органическими лигандами) работают только для кластеров с комбинацией одинаковых органических и неорганических лигандов, координированных в различном соотношении. Для кластеров молибдена и вольфрама с ядрами $\{M_6X_8\}^{4+}$ ($M = Mo, X = Cl, Br, I; M = W; X = I$) найдены зависимости значений потенциалов окисления кластеров с органическими лигандами – остатками карбоновых кислот – со значением pK_a соответствующих кислот. Закономерностей в значениях потенциалов восстановления для этих соединений не выявлено. Изучение электрохимических свойств кластеров с ядрами $\{M_6Q_8\}^n$ ($M = Mo, W; Q = S, Se$) носит несистематический характер ввиду сложности их получения и неустойчивости этих соединений на воздухе.

Во **второй главе** диссертации приведен перечень использованных реактивов и оборудования. Для выполнения работы было использовано следующее основное оборудование: дифрактометр Bruker Venture с детектором CMOS PHOTON III, ЯМР-спектрометр Bruker Avance III 500 MHz, СНN анализатор EuroVector EA3000, вольтамперометрический анализатор Elins P-20X8, ИК-спектрометр Bruker Scimitar FTS 2000, спектрометр Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3. Квантово-химические расчеты проводились в программном пакете ADF 2021. Электрохимические свойства изучались методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) с использованием трехэлектродной ячейки, состоящей из стеклоуглеродного электрода (рабочий электрод), вспомогательного платинового электрода и

хлорсеребряного электрода сравнения, заполненного 3 М раствором KCl. Электролитом служил 0,1 М раствор Bu_4BF_4 в ДМСО. Перед каждым измерением раствор насыщали аргоном. Скорость развертки – 100 мВ/с. В этой же главе описаны методики получения новых кластерных комплексов рения *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{L})_4\text{Hal}_2]$ (Q = S, Se; Hal = Cl, Br) с четырьмя органическими молекулами пиридинового ряда – 4,4'-бипиридин (bpy), 4-фенилпиридин (ppy), 1,2-бис(4-пиридил)этилен (bpe), 1,3-бис(4-пиридил)пропан (bpp) и 4-трет-бутилпиридин (TBP), а также *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4(\text{CN})_2]$ и *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов и состоит из пяти частей. В первой части приведено детальное описание всех синтетических аспектов работы. Вторая часть содержит описание кристаллических структур части полученных соединений по данным РСА. Третья часть посвящена описанию расчетных электронных структур ключевых соединений. В четвертой части описаны люминесцентные свойства всех полученных соединений. Пятая часть содержит обсуждение электрохимических свойств полученных кластерных комплексов. В завершении главы представлены анализ и систематизация полученных данных, а также описание обнаруженного подхода к независимой «настройке» положения ВЗМО и НСМО синтезируемых октаэдрических кластеров рения.

Электрохимические свойства и электронное строение

4,4'-бипиридин (bpy) в растворе ДМСО демонстрирует обратимый одноэлектронный процесс восстановления при $E_{1/2} = -1,75$ и квазиобратимый процесс при $-2,28$ В относительно Ag/AgCl. Они соответствуют восстановлению молекулы bpy с образованием анионов $\text{bpy}^{\cdot-}$ и bpy^{2-} , соответственно. Схожее поведение демонстрирует и 1,2-бис(4-пиридил)этилен (bpe) со значениями потенциалов процессов восстановления $E_{1/2} = -1,62$ и $-2,08$ В. Как и в случае bpy, восстановление связано с образованием анион-радикального и дианионного производных, соответственно. Свободный ppy же способен лишь к одному обратимому одноэлектронному восстановлению при потенциале $-2,15$ В. Молекулы bpp и TBP в растворе не проявляют электрохимической активности в диапазоне от $-3,0$ до $1,0$ В.

На ЦВА растворов соединений *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{Hal}_2]$ в ДМСО в отрицательной области потенциала можно видеть серию квазиобратимых процессов восстановления в пределах значений потенциала от $-0,8$ до $-2,6$ В (Рис. 1).

В зависимости от внутренних халькогенидных и внешних галогенидных лигандов кривые ЦВА претерпевают незначительные изменения, однако сохраняют общий вид – можно выделить четыре наиболее выраженных набора полуволн процессов восстановления, положение которых изменяется при переходе от S к Se и от Cl к Br. Так, восстановление соединений с ядром $\{Re_6Se_8\}^{2+}$ протекает при более положительных значениях потенциала по сравнению с кластерами на основе ядра $\{Re_6S_8\}^{2+}$. Замена же внешнего неорганического лиганда с хлора на бром также приводит к анодному сдвигу значений потенциалов. Поскольку метод ЦВА не обладает достаточной разрешающей способностью, чтобы наглядно продемонстрировать количество процессов восстановления был применен метод дифференциально-импульсной вольтамперометрии (ДИВ, Рис. 1), из данных которого хорошо видно наличие четырех последовательных процессов восстановления. Для того, чтобы уточнить количество электронов, участвующих в каждом из процессов восстановления, был проведен ряд кулонометрических экспериментов. Они с хорошей точностью показали, что в трех первых редокс процессах участвует шесть электронов, по два электрона в каждом.

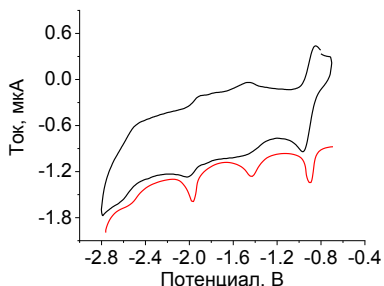


Рис. 1. ЦВА (черный) и ДИВ (красный) для кластера $[Re_6S_8(bpy)_4Cl_2]$ в растворе ДМСО.

Нельзя не отметить, что первые процессы восстановления комплексов $[Re_6Q_8(bpy)_4Hal_2]$ протекают при гораздо меньшем значении потенциалов, чем восстановление свободной молекулы bpy в растворе (Рис. 2). Координация bpy к ядру кластера вызывает значительный положительный сдвиг первых восстановительных потенциалов примерно на 0,8 В по сравнению с потенциалами свободных молекул bpy. Чтобы установить природу способности данных соединений к процессам восстановления, нами были проведены квантово-химические расчеты, которые показали, что координация редокс активных молекул

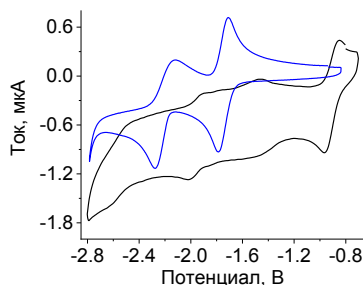


Рис. 2. ЦВА кластера $[Re_6S_8(bpy)_4Cl_2]$ (черный) и свободного bpy (синий) в растворе ДМСО.

приводит к образованию блока МО, состоящих в основном из атомных орбиталей атомов органических лигандов, что, по всей видимости, и является причиной способности таких кластеров к обратимым процессам восстановления (Рис. 3).

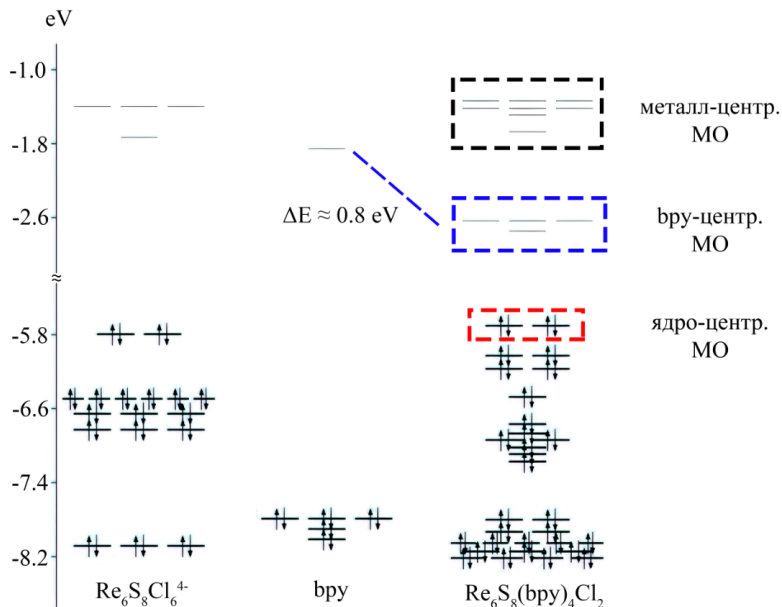


Рис. 3. Диаграмма молекулярных орбиталей для кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$, свободной молекулы bpy и кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$.

Интересно отметить, к каким изменениям в электрохимическом поведении кластеров привели уменьшение количества органических лигандов bpy и замена галогенид-ионов на циано-группы в соединении $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$. ЦВА данного соединения в ДМСО (Рис. 4) выявила сложную совокупность обратимых и квазиобратимых окислительно-восстановительных переходов при потенциалах от $-0,8$ до $-1,7$ В.

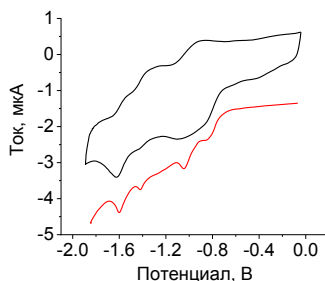


Рис. 4. ЦВА (черный) и ДПВ (красный) кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$ в растворе ДМСО.

С помощью метода ДИВ было показано наличие четырех последовательных процессов восстановления. Несмотря на уменьшившееся количество органических лигандов, значение потенциала протекания первого процесса восстановления ($-0,86$ В) практически не отличается от значения, демонстрируемого кластером $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$ ($-0,91$ В). По всей видимости, это является следствием влияния электронодонорной природы цианидных лигандов. Кроме того, эти данные хорошо согласуются с результатами квантово-химических расчетов, демонстрирующих приблизительно одинаковое расположение незанятых орбиталей на шкале энергии для этих кластеров.

Кластеры *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{ppy})_4\text{Hal}_2]$ оказались нерастворимы в доступных нам органических растворителях, подходящих для электрохимических исследований, поэтому мы предприняли попытку записать ЦВА пастового электрода, в состав которого входил кластер *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_4\text{Cl}_2]$. На Рис. 5 представлен полученный таким образом график ЦВА. Можно видеть, что полуволны восстановления чрезвычайно уширены и с трудом поддаются интерпретации, однако приблизительное значение потенциала протекания первого процесса восстановления составляет $-1,4$ В. Данное значение на $0,7$ В больше, чем у свободной молекулы *ppy*. Данный сдвиг хорошо совпадает с данными квантово-химических расчетов.

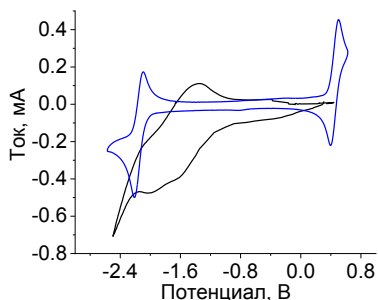


Рис. 5. ЦВА пастового электрода с кластерным комплексом *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_4\text{Cl}_2]$ (черный) и свободной молекулы *ppy* и *Fc* (синий) в ДМСО.

Тогда мы предположили, что использование в качестве лиганда органической молекулы, способной к восстановлению при более положительном потенциале, такой, как 1,2-бис(4-пиридин)этилен, которая восстанавливается при $-1,5$ В, приведет к получению кластеров с потенциалом первого восстановления, близким к $-0,5$ В. Однако, координация *bpe* к ядру $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ привела к анодному смещению лишь на $0,4$ В по сравнению со свободной молекулой. Видно, что часть полуволн восстановления на ЦВА соединения $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpe})_4\text{Cl}_2]$ имеет плечи, что может свидетельствовать о наличии пространственно неразрешенных процессов. Чтобы показать их более наглядно, мы использовали метод

квадратно-волновой вольтамперометрии (Рис. 6). Эта кривая ясно показывает наличие нескольких восстановительных процессов. Кроме того, разделение процессов как в случае кластеров с *bpu*, так и с *bpe* указывает на возможность внутримолекулярного переноса заряда.

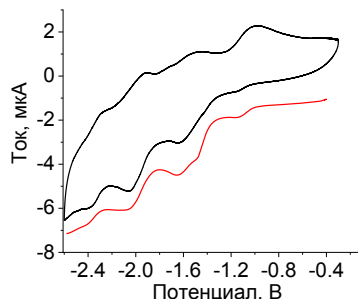


Рис. 6. ЦВА (черный) и КВВ (красная) кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpe})_4\text{Cl}_2]$ в растворе ДМСО

Совершенно иная картина наблюдается в случае кластерных комплексов *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpp})_4\text{X}_2]$. При координации *bpp* к кластерному ядру на ЦВА наблюдаются необратимые редокс процессы восстановления, потенциалы протекания которых начинаются приблизительно со значения $-1,6$ В. В зависимости от внутренних и внешних лигандов наблюдается различие в интенсивности токов протекающих процессов восстановления.

Из результатов квантово-химических расчетов для кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpp})_4\text{Cl}_2]$ видно, что данное соединение обладает уникальной электронной структурой (Рис. 7). Низшие свободные МО данного кластера с редокс неактивным органическим лигандом состоят не из атомных орбиталей атомов металла, как в случае исходных гексагалогенидных соединений, и не из атомных орбиталей атомов лигандов, как в случае кластеров с редокс активными лигандами, о которых говорилось выше. НСМО данных соединений имеют смешанную природу и состоят как из атомных орбиталей атомов лигандов, так и из атомных орбиталей атомов металла.

Аналогичное поведение демонстрируют и кластеры $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{TBP})_4\text{X}_2]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). При координации *TBP* к кластерному ядру на ЦВА наблюдаются необратимые редокс процессы восстановления, потенциалы протекания которых начинаются приблизительно со значения $-1,4$ В.

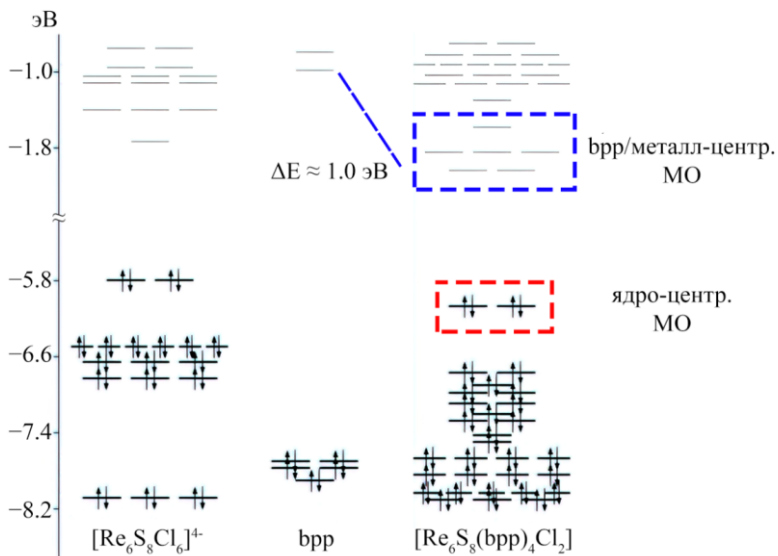


Рис. 7. Диаграмма молекулярных орбиталей для кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$, свободной молекулы bpp и кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpp})_4\text{Cl}_2]$.

На основе всего вышесказанного можно заключить, что координация редокс активных лигандов бру, бре, бру к кластерным ядрам $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ приводит к образованию лиганд-центрированных МО, из-за чего полученный кластер становится способен к обратимым и квазиобратимым процессам восстановления, протекающих при значениях потенциала заметно более положительных, чем в случае соответствующей органической молекулы в растворе. В то же время, координация таких органических молекул, как bpp и ТВР, не способных к обратимым процессам восстановления в свободном виде, приводит к смешению разрыхляющих орбиталей лиганда и кластерного ядра, в результате чего обратимых процессов восстановления у полученных кластеров не наблюдается.

Влияние координации редокс активной органической молекулы к кластерному ядру на значения потенциалов восстановления значительно превосходит влияние от изменения внешних и внутренних лигандов. Смещение значения потенциала первого процесса восстановления сильно зависит от самой органической молекулы, координируемой к кластерному ядру. К сожалению, обнаружить явную зависимость между значениями потенциалов восстановления полученных кластеров или же величиной

анодного сдвига с характеристиками лигандов не удалось. Однако можно утверждать, что координация четырех редокс активных лигандов к кластерному ядру всегда приводит к значительному анодному сдвигу значения первого потенциала восстановления соответствующей органической молекулы.

Независимый контроль расположения ВЗМО и НСМО кластерных комплексов

Недавно было показано, что значения потенциалов окисления октаэдрических кластеров рения с различными органическими и неорганическими внешними лигандами зависят от суммы электрохимических параметров Левра этих лигандов подобно тому, как это происходит в случае моноядерных комплексов переходных металлов. Было решено проверить, как хорошо данная зависимость соблюдается для полученных нами соединений. Эта зависимость была найдена для ряда кластеров с ядром $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$, поэтому дальнейшие изыскания проводились для соединений именно с таким кластерным ядром. Поскольку характерной особенностью всех перечисленных в данной работе соединений является отсутствие обратимого окислительного перехода $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+/3+}$ в окне потенциала ДМСО, однако присутствуют обратимые или необратимые восстановительные переходы, мы оценивали значение потенциала окисления кластеров следующим образом. Для новых кластеров с ядром $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ были записаны спектры диффузного отражения в преобразовании Кубелки-Мунка с последующим построением Тауца, из которых была определена ширина энергетической щели. Зная значения потенциала начала процесса восстановления каждого кластера ($E_{\text{onset}}(\text{Red})$) из экспериментов ЦВА, мы прибавляли к нему соответствующее значение размера энергетической щели (ΔE), получая, таким образом, значение потенциала начала процесса окисления $E_{\text{onset}}(\text{Ox})$ каждого кластера.

Так были определены значения потенциалов начала процессов окисления у кластеров $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{L})_4\text{X}_2]$ ($\text{L} = \text{bpy}, \text{bpe}, \text{bpe}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{L} = \text{pru}, \text{X} = \text{Cl}$) и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$. Действительно, все эти значения лежат за пределами доступного окна потенциалов ДМСО. Как и ожидалось, значения потенциалов начала процесса окисления кластеров $E_{\text{onset}}(\text{Ox})$, найденные нами, достаточно близки к расчетным значениям $E_{1/2}(\text{Ox})$, полученными при помощи представленной в литературе зависимости значения потенциалов окисления от суммы электрохимических параметров Левра лигандов.

На основании литературных и полученных в данной работе данных возникла гипотеза о возможности независимой настройки расположения ВЗМО и НСМО получаемых октаэдрических кластерных комплексов рения. Было предположено, что координация к кластерному ядру различных лигандов с одинаковым значением параметра Левра позволяет, практически зафиксировав положение ВЗМО, изменять положение НСМО на энергетической шкале. Чтобы изменить положение ВЗМО, необходимо лишь изменить сумму параметров Левра лигандов, либо изменив количество органических лигандов, либо изменив тип неорганических апикальных лигандов. На Рис. 9 приведено расположение ВЗМО и НСМО (отн. Ag/AgCl) для кластеров рения с ядром $\{Re_6S_8\}^{2+}$ и различным числом координированных молекул bpy или ppy. Для известных в литературе кластеров (пунктирные линии) данные получены электрохимически из значений потенциалов окисления и восстановления. Для кластеров, полученных в этой работе (сплошные линии), значения определены комбинацией ЦВА и спектроскопии диффузного отражения так, как описано выше. Можно видеть, как сильно смещается ВЗМО кластера при увеличении количества координированных органических лигандов.

На Рис. 8 представлено расположение ВЗМО и НСМО на энергетической шкале (отн. Ag/AgCl) для некоторых тетразамещенных кластеров, полученных в этой работе. Видно, что значение потенциала окисления E_{onset} (Ox) кластеров $[Re_6Q_8(L)_4X_2]$, полученное нами из электрохимических данных и с помощью спектров диффузного отражения, остается практически неизменным при переходе от одного

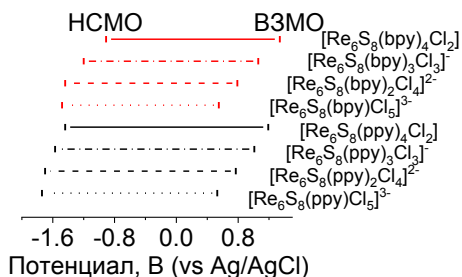


Рис. 9. Расположение ВЗМО и НСМО октаэдрических кластеров рения на энергетической шкале (отн. Ag/AgCl)

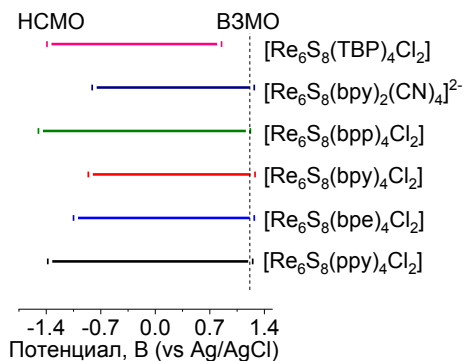


Рис. 8. Расположение ВЗМО и НСМО на энергетической шкале (отн. Ag/AgCl) для кластеров $[Re_6Q_8(L)_4Cl_2]$

органического лиганда к другому из-за близких значений параметра Левера для этих лигандов.

В то же время, значение потенциалов восстановления кластеров, отражающее положение НСМО, изменяется в широком диапазоне даже для кластеров с одинаковым числом схожих органических лигандов. Таким образом, координация определенного числа органических лигандов одного типа к кластерному ядру приводит к фиксации ВЗМО на энергетическом уровне, положение которого почти полностью определяется числом лигандов. Обнаруженная корреляция значения E_{onset} (Ох) с суммой параметров Левера, а также хорошая сходимость величин ширины энергетической щели, полученной с применением спектроскопии диффузного отражения и чисто электрохимически, позволяет с хорошей точностью предсказывать потенциалы окисления для различных кластеров, координированных как редокс активными, так и редокс инертными лигандами.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получены 22 новых октаэдрических кластерных комплексов рения вида *транс*-[Re₆Q₈(L)₄X₂] (Q = S, Se; L = bpy, ppy, bpe, bpp, TBP; X = Cl, Br), а также *транс*-[Re₆Q₈(bpy)₄(CN)₂] и *транс*-[Re₆S₈(bpy)₂(CN)₄]²⁻. Строение 12 соединений определено с помощью рентгеноструктурного анализа.
2. Исследованы люминесцентные свойства синтезированных соединений, и установлено, что кластеры, координированные лигандами с сопряженной π-системой и концевым гетероатомом (bpy, bpe), показывают низкие квантовые выходы и времена жизни люминесценции. Однако, использование лигандов с разомкнутой π-системой (bpp) или же не содержащих концевой гетероатом (ppy) приводит к значительному росту квантового выхода и времен жизни.
3. Изучены электрохимические свойства в растворах ДМСО для 16 новых кластеров. Для нерастворимого соединения [Re₆S₈(ppy)₄Cl₂] записана твердотельная ЦВА с использованием пастового электрода. Показано, что все соединения, координированные редокс активными лигандами, обладают способностью к обратимому многоэлектронному восстановлению. Потенциал первого восстановления значительно смещается в анодную область в сравнении с потенциалом восстановления соответствующих свободных молекул в растворе.

Величина сдвига определяется типом лиганда и слабо зависит от состава кластерного ядра.

4. Обнаружено, что кластерные комплексы с редокс инертными лигандами bpr и tbr в растворах проявляют серию восстановительных электрохимических переходов, однако для этих переходов не выполняются критерии обратимости. В то же время, многократное циклирование развертки указывает на то, что в результате этого восстановления не происходит необратимых химических превращений с уменьшением концентрации исследуемого вещества.
5. Для объяснения наблюдаемых свойств были проведены расчеты электронной структуры некоторых новых соединений методом теории функционала плотности (DFT), которые показали, что координация четырех редокс активных лигандов приводит к образованию блока незанятых орбиталей $\text{HOMO-HOMO}+3$, локализованных преимущественно на соответствующих лигандах и отделенных от металл-центрированных ВЗМО и $\text{HOMO}+4$ довольно широкими энергетическими щелями. Такая электронная структура делает возможным электрохимическое восстановление подобных соединений. В то же время, координация редокс инертных лигандов не приводит к возникновению лиганд-центрированных орбиталей, что объясняет отсутствие обратимых процессов восстановления для этих соединений.
6. С помощью комбинации электрохимических методов и спектроскопии диффузного отражения определены энергетические щели и предполагаемые потенциалы окисления для полученных кластерных комплексов с ядром $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$. Значения потенциалов, при которых протекают процессы окисления, хорошо совпадают со значениями, рассчитанными по предложенной ранее в литературе зависимости от суммы электрохимических параметров Лёвера лигандов. Показано, что положение ВЗМО определяется в основном числом координированных редокс активных лигандов, а положение HOMO – их типом.
7. Обнаруженные зависимости значений потенциалов протекания редокс процессов от типа и количества координированных органических лигандов позволили выявить возможность независимой «настройки» ВЗМО и HOMO синтезируемых октаэдрических кластеров рения посредством координации к кластерному ядру необходимого количества органических лигандов с известным значением параметра Лёвера. Это делает возможным подбор лигандного окружения кластеров для получения соединений с желаемым электронным строением, фотофизическими характеристиками и электрохимическими свойствами.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Ulantikov A. A., Gayfulin Y. M., Ivanov A. A., Sukhikh T. S., Ryzhikov M. R., Brylev K. A., Smolentsev A. I., Mironov Y. V. Soluble Molecular Rhenium Cluster Complexes Exhibiting Multistage Terminal Ligands Reduction // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59. – P. 6460-6470.
2. Улантиков А. А., Гайфулин Я. М., Сухих Т. С., Рядун А. А., Рыжиков М. Р., Миронов Ю. В. Синтез, строение и физико-химические свойства молекулярных кластерных комплексов рения с терминальными лигандами-молекулами 4-фенилпиридина // *Журнал структурной химии*. – 2021. – Т. 62. – №. 7. – С. 1086-1097.
3. Ulantikov A. A., Sukhikh T. S., Gribov E. N., Maltseva N. V., Brylev K. A., Mironov Y. V., Gayfulin Y. M. Thermally Controlled Synthesis of Octahedral Rhenium Clusters with 4,4'-Bipyridine and CN- Apical Ligands // *Symmetry* – 2021. – Vol. 13. – №. 11. – 2187.
4. Ulantikov A. A., Brylev K. A., Sukhikh T. S., Mironov Y. V., Muravieva V. K., Gayfulin Y. M. Octahedral Rhenium Cluster Complexes with 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene and 1,3-Bis(4-pyridyl)propane as Apical Ligands // *Molecules* – 2022. – Vol. 27. – №. 22. – 7874.
5. Ryzhikov M. R., Gayfulin Y. M., Ulantikov A. A., Arentov D. O., Kozlova S. G., Mironov Y. V. Evolution of the Electronic Structure of the trans-[Re₆S₈bipy₄Cl₂] Octahedral Rhenium Cluster during Reduction // *Molecules* – 2023. – Vol. 28. – №. 9. – 3658.
6. Улантиков А.А. Синтез, строение и электрохимические свойства кластерных комплексов [Re₆Q₈Hal₂(4,4'-bpy)₄]. // Международная научная студенческая конференция. 14-19 апреля 2019 г. – Новосибирск, 2019. С. 132.
7. А. А. Улантиков, Я. М. Гайфулин, А. И. Смоленцев, Ю. В. Миронов. Синтез, строение и электрохимические свойства октаэдрических кластеров рения с терминальными бипиридиновыми лигандами. // V Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2019. 30 сентября – 4 октября 2019 г. – Новосибирск, 2019. С. 73
8. Улантиков А.А., Гайфулин Я.М., Сухих Т.С., Миронов Ю.В. Дизайн электрохимически активных октаэдрических кластерных комплексов рения. // 13-й симпозиум с международным участием

ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. 26-30 октября 2020 г. – Новосибирск, 2020, С. 55

9. Улантиков А.А. Октаэдрические кластерные комплексы рения с электрохимически активными терминальными лигандами. // Международная научная студенческая конференция. 12-23 апреля 2021 г. – Новосибирск, 2021. С. 80.
10. Улантиков А.А., Сухих Т.С., Миронов Ю.В., Гайфулин Я.М. Электрохимические свойства *n*-донорных гетероциклов, координированных к октаэдрическим кластерным комплексам рения. // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. 13-17 сентября 2021 г. – Плёс, 2021. С. 70.
11. А.А. Улантиков, Я.М. Гайфулин, Т.С. Сухих, Ю.В. Миронов. Октаэдрические кластерные комплексы рения с электрохимически активными N-донорными лигандами: синтез, строение и свойства. // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 3-8 октября 2021 г. – Ольгинка, 2021. С. 211.
12. Улантиков А.А., Сухих Т.С., Миронов Ю.В., Брылёв К.А., Гайфулин Я.М. Октаэдрические кластерные комплексы рения с редокс активными органическими лигандами пиридинового ряда. // Кластер-2022. 4–6 октября 2022 г. – г. Нижний Новгород, 2022. С. 119.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Гайфулину Якову Максумовичу за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов, Центру коллективного пользования ИХХ СО РАН за проведение экспериментов по характеристике кластерных комплексов, Мироновой Ольге Александровне (лаб. №307 ИХХ СО РАН) за помощь в проведении экспериментов по химическому восстановлению в инертной атмосфере. Коллегам ИХХ СО РАН к.х.н. Сухих Таисии Сергеевне за регистрацию данных РСА, расшифровку и уточнение кристаллических структур соединений, к.х.н. Рыжикову Максиму Раисовичу за проведение квантово-химических расчётов, к.х.н. Троицкой Ирине Баязитовне за проведение элементного анализа, к.х.н. Коковкину Василию Васильевичу за запись ЦВА пастового электрода, д.ф.-м.н. Надолинному Владимиру Акимовичу за данные ЭПР-спектроскопии, Компанькову Николаю Борисовичу и Ткачеву Сергею Викторовичу за данные ЯМР-спектроскопии, а также Юшиной Ирине Викторовне за регистрацию спектров диффузного отражения.

УЛАНТИКОВ Антон Александрович

**ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ С
ЛИГАНДАМИ ПИРИДИНОВОГО РЯДА: СИНТЕЗ,
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 07.08.2023.

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

Печать оперативная. Печ. л 1,2. Уч.-изд. л. 1,1 Тираж 120.

Заказ № 126

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090