

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук

Наумов Николай Геннадьевич,

Ph. D. Стефан Кордиер

Новосибирск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список используемых сокращений:	5
ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1. Основные понятия	14
1.2. Строение гетерометаллических кластерных соединений.....	15
1.2.1. Треугольные кластерные соединения	15
1.2.2. Тетраэдрические кластерные соединения.....	17
1.2.3. Октаэдрические кластерные соединения	24
1.3. Методы получения гетерометаллических кластерных соединений.....	30
1.3.1. Высокотемпературный синтез	30
1.3.2. Синтез в растворах	32
1.4. Реакционная способность гетерометаллических кластерных соединений.....	35
1.4.1. Реакции с изменением металлоостова.....	35
1.4.2. Реакции замещения лигандов.....	36
1.4.3. Реакции с солями металлов, образование координационных полимеров	38
1.5. Электронное строение гетерометаллических кластеров $[M_{4-x}M'_xQ_8L_n]$ и $[M_{6-x}M'_xQ_8L_6]$.	40
1.5.1. Треугольные кластеры $[M_3Q_4L_n]$	40
1.5.2. Тетраэдрические кластеры $[M_4Q_4L_n]$	41
1.5.2. Октаэдрические кластеры $[M_6L^i_8L^a_6]$ и $[M_6L^i_{12}L^a_6]$	43
1.6. Окислительно-восстановительные свойства гетерометаллических кластерных соединений.	45
1.6.1. Треугольные кластеры $[M_3Q_4L_n]$	45
1.6.2. Тетраэдрические кластеры $[M_4Q_4L_n]$	45
1.6.3. Октаэдрические кластеры $[M_6Q_8L_6]$	47
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	49
2.1. Исходные реагенты и материалы, оборудование и методы исследования	49
2.2. Список полученных соединений	52
2.3. Описание методик получения	53
2.3.1. $K_6[Re_3Mo_3Se_8(CN)_5]$ (1)	53
2.3.2. $K_5[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6] \cdot 11H_2O$ (2)	54
2.3.3. $Cs_5[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6] \cdot H_2O$ (3).....	54

2.3.4. $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (4)	55
2.3.5. $\text{K}_6[\text{Re}_{3.6}\text{Mo}_{2.4}\text{Se}_8(\text{CN})_5]$ (5)	55
2.3.6. $\text{K}_5[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (6)	56
2.3.7. $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]$ (7)	56
2.3.8. $\text{K}_5[\text{Re}_{3.6}\text{Mo}_{2.4}\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (8)	56
2.3.9. $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Re}_{3.6}\text{Mo}_{2.4}\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (9)	57
2.3.10. $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ (10)	57
2.3.11. $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ (11)	57
2.3.12. $\text{K}_5[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (12)	58
2.3.13. $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ (13) и $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (13·3H₂O)	58
2.3.14. $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{Cd}(\text{NH}_3)_4)_3[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (14)	59
2.3.15. $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{X}$ (X = Cl(15), X = Br(16), X = I (17)) и $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})]\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}$ (18)	59
2.3.16. $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]_4[\{\text{M}(\text{NH}_3)_2\}\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ M = Co (19), Ni (20).....	61
2.3.17. $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{tbp})_6]$ (21) и $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{tbp})_6]$ (22)	61
2.3.18. $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]$ (23)	62
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	63
3.1. Описание строения полученных соединений	63
3.1.1. $\text{K}_6[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_5]$ (1) и $\text{K}_6[\text{Re}_{3.6}\text{Mo}_{2.4}\text{Se}_8(\text{CN})_5]$ (5).....	63
3.1.2. $\text{K}_5[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (2)	65
3.1.3. $\text{Cs}_5[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3).....	66
3.1.4. $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (4)	67
3.1.5. $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ x = 1 (7), 2 (10), 3 (13)	68
3.1.6. $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (13·3H₂O).....	70
3.1.8. $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{Cd}(\text{NH}_3)_4)_3[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (14)	70
3.1.9. $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{X}$ (X= Cl (15), Br (16), I (17)) и $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})]\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}$ (18)	71
3.1.7. $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]_4[\{\text{M}(\text{NH}_3)_2\}\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ M = Co (19), Ni (20).....	73
3.1.10. $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{tbp})_6]$ x = 3 (21), 2 (22).....	75
3.1.11. $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]$ (23)	75
3.2. Получение гетерометаллических кластерных комплексов в виде индивидуальных соединений.....	81
3.2.1. Раствор-расплавный синтез $\text{K}_6[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\mu\text{-CN})(\text{CN})_4]$	81

3.2.2. Результаты масс-спектрометрического исследования	83
3.2.3. Исследование условий раствор-расплавной стадии синтеза	85
3.2.4. Методика разделения смеси кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ и $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$	87
3.2.5. Выделение кластерного аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ из раствора	88
3.3. Геометрия металлоостова по данным РСА	90
3.4. Анализ изомерного состава	91
3.5. Квантово-химические расчеты гетерометаллических кластерных анионов $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$	93
3.6. Рентгеновская спектроскопия поглощения	96
3.7. Исследование окислительно-восстановительных свойств	99
3.8. Электронные спектры поглощения	101
3.9. Взаимодействие цианокластеров с амминокомплексами переходных металлов	104
3.10. Замещение цианидных лигандов	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	113
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	114
БЛАГОДАРНОСТИ	115
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	116
ПРИЛОЖЕНИЯ	135

Список используемых сокращений:

edt – 1,2-этандитиолат $[\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2]^{2-}$

Cr – циклопентадиенил C_5H_5^-

Cr^{*} – пентаметилциклопентадиенил C_5Me_5^-

Cr['] – метилциклопентадиенил $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}^-$

Cr^{Et} – этилтетраметилциклопентадиенил $\text{C}_5\text{EtMe}_4^-$

Cr[#] = Cr, Cr['], Cr^{*}

Hnta – кислотный остаток нитрилотриуксусной кислоты $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2]^{2-}$.

dmpe – 1,2-бис(диметилфосфино)этан $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$

dppm – бис(дифенилфосфино)метан $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$

Tr – *трис*(пиразолил)гидроборат(1-) $[\text{NB}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)_3]^-$

dte – диэтилдитиокарбамат

pts⁻ – пара-толуолсульфонат

Me₆tren – *трис*(2-(диметиламино)этил)амин)

py – пиридин

tbp – 4-третбутилпиридин

cys – цистеин

cod – 1,5-циклооктадиен

ДМФА – диметилформамид

ДМСО – диметилсульфоксид

ТГФ – тетрагидрофуран

КСЭ – кластерные скелетные электроны

МО – молекулярная орбиталь

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ЭДА – энергодисперсионный анализ

ИК – инфракрасная спектроскопия

ЭСП – электронный спектр поглощения

EXAFS – extended X-ray absorption fine structure (спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения)

DFT – density functional theory (теория функционала плотности)

COSMO – Conductor like Screening Model (модель экранировки проводникового типа)

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Переходные металлы в низких степенях окисления склонны к образованию связей металл-металл. Соединения, содержащие такие связи, получили название «кластерные» [1]. Химия кластерных соединений переходных металлов на данный момент является интенсивно развивающейся областью координационной химии, привлекающей все больше исследовательских групп.

К одним из наиболее активно изучаемых типов кластерных соединений относятся октаэдрические кластерные комплексы молибдена, вольфрама и рения. Изучение таких соединений ведется в научных группах по всему миру. Среди октаэдрических кластерных комплексов встречаются соединения разнообразных структурных мотивов: от полимеров цепочечного, слоистого или каркасного строения, до островных структур с молекулярными кластерными комплексами [2-4]. Изучение октаэдрических кластерных соединений с полимерным строением, например, таких как фазы Шевреля [5] или Бронгера [6], происходило на заре развития химии кластерных соединений. 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 [7, 8]. Соединения на основе октаэдрических кластерных комплексов рения обладают высокой рентгеноконтрастностью благодаря высокой локальной концентрации атомов тяжелых элементов [9]. Известны кластерные комплексы, проявляющие каталитические свойства в реакциях фотовосстановления CO_2 до метанола и фотодеградации родамина В [10, 11]. 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. Изменение состава ядра, приводящее к гетерометаллическим кластерным комплексам может служить отличным инструментом для плавного изменения физико-химических свойств кластерных соединений и привнесения новых характеристик, нетипичных для гомометаллических аналогов.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на то, что гетерометаллические кластерные комплексы активно изучаются и перспективы их применения, например, в катализе, очевидны [12-14], октаэдрические гетерометаллические кластеры практически не изучены. Хотя гетерометаллические полимерные фазы Шевреля $M_{6-x}M'_xQ_8$ ($M = Re, M' = Mo, Q = S, Se, x = 2; Q = Te, x = 4$ [15]; $M = Re, M' = Mo, Q = Se, x = 1.5$ [16]; $M = Mo, M' = Ru, Q = Te, x = 0.5, 1, 1.5$ [17-19]; $M = Mo, M' = Rh, Q = Te, x = 0.5$ [17]; $M = Nb, M' = Ru, Q = Te, x = 2.83 - 3.5$ [20]) известны давно, исследование молекулярных октаэдрических гетерометаллических кластерных комплексов ограничено несколькими публикациями. Ранее были получены растворимые гетерометаллические комплексы $[Re_{6-x}Os_xSe_8L_6]$ ($x = 1, 2, 3$ $L = Cl, PEt_3, OH$ [21, 22]); $[Mo_5NbI_8L_6]$ ($L = Cl, CN, H_2O, OH$ [23, 24]); $[Mo_{6-x}W_xCl_8L_6]$ ($L = Cl, F$ [25, 26]); $K_6[Re_3Mo_3S_8(CN)_5]$ [27]. 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, свободных от примесей других гетерометаллических и гомометаллических кластеров.

Целью данной работы являлось получение, изучение строения и свойств гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов с ядрами $\{Re_{6-x}Mo_xSe_8\}$ ($x = 1-3$). Для достижения этой цели решались следующие задачи:

- разработка и оптимизация методов получения гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов $[Re_{6-x}Mo_xSe_8(CN)_6]^{n-}$ ($x = 1-3$);
- 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 заключалась в том, что совокупностью методов показано, что высокотемпературный раствор-расплавный синтез приводит к образованию фазы $K_6[Re_{6-x}Mo_xSe_8(CN)_5]$ – твердого раствора, содержащего кластерные ядра $\{Re_{6-x}Mo_xSe_8\}$ с разным соотношением Re/Mo. В ходе работы найдены условия для выделения гетерометаллических кластерных анионов $[Re_5MoSe_8(CN)_6]^{4-}$, $[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]^{4-}$, $[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{4-}$ 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 $\{Re_3Mo_3Se_8\}$ и $\{Re_4Mo_2Se_8\}$ претерпевают сильное искажение в результате окисления. Наличие нескольких обратимых одноэлектронных переходов для гетерометаллических кластерных анионов $[Re_5MoSe_8(CN)_6]^{4-}$, $[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]^{4-}$, $[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{4-}$ в растворе продемонстрировано методом циклической вольтамперометрии (**ЦВА**). Кластерный комплекс $[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{5-}$ был использован в качестве строительного блока для получения координационных полимеров с катионами *3d*-металлов. Показано, что взаимодействие кластерного аниона $[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{5-}$ с аминоккомплексом кадмия(II) в присутствии галогенид-ионов приводит к образованию изоструктурных соединений $\{[Cd(NH_3)_4]_3Re_3Mo_3Se_8(CN)_6\}X$, $X = Cl, Br, I$, образующих трехмерные ковалентно связанные каркасы. Эти соединения способны к обратимому окислению с изменением зарядового состояния аниона $[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{5-}$ без разрушения полимерного каркаса. Экспериментально показана возможность замещения апикальных цианидных лигандов для кластерных комплексов $[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{5-}$ и $[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]^{4-}$ на производные фосфина и пиридина.

В ходе работы 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 $[Re_{6-x}Mo_xSe_8(CN)_6]^{n-}$ ($x = 1, 2, 3, n = 4 - 6$). 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 за-

селенность 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, имеет 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 исследования. Методология исследования включает в себя разработку и оптимизацию условий синтеза гетерометаллических кластерных комплексов, в том числе в виде индивидуальных соединений, с определением соотношения 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), СНН-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;

- данные о кристаллических структурах 19 новых гетерометаллических кластерных соединений;
- результаты исследования полученных комплексов методами ЭСП, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, ЯМР и EXAFS;
- данные об электронном строении анионов $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($n = 4 - 7$), $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($n = 4 - 6$) и $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($n = 3 - 5$), 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 $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ с солями катионов Cd^{2+} и 3*d*-металлов (Co^{2+} , Ni^{2+}) в водно-аммиачных растворах;
- методики замещения апикальных лигандов цианокластеров $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ и $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ на производные пиридина и фосфина.

Достоверность результатов работы 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 ИХХ 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 четыре статьи в рецензируемых журналах, из них три – в международных журналах, входящих в международную базу научного цитирования Web of Science, и одна – в российском издании, входящем в библиографическую базу РИНЦ. По результатам работы опубликовано семь тезисов докладов на международных и Российских конференциях.

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 ИХХ СО РАН, а также в рамках проекта РФФИ № 16-33-00085. Исследование было поддержано стипендией французского правительства (стипендия Вернадского).

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Классическая теория Вернера долгие годы служила главной теоретической основой координационной химии переходных металлов [28]. Обнаружение полиядерных координационных соединений с нетипичными короткими контактами М–М потребовало изменения классических представлений. Начало новой области координационной химии переходных металлов было ознаменовано использованием Коттоном в 1964 г. понятия «кластер» для полиядерных комплексов металлов, содержащих в своем строении связи М–М [1]. На данный момент химия кластерных соединений активно развивается и содержит множество структурных типов соединений с перспективами применения в различных областях материаловедения.

Среди кластерных комплексов выделяется особая группа так называемых высоковалентных или неорганических кластеров, с которых в свое время и началось активное развитие всего кластерного ответвления координационной химии. Формальное разделение кластерных комплексов на группы высоко- и низковалентных кластерных комплексов было предложено Коттоном, на основе средней степени окисления атомов металла кластерного комплекса. К высоковалентным кластерным комплексам относят комплексы со степенями окисления металлов $+2$ – $+4$, к низковалентным -1 – $+1$. Несмотря на то, что такое разделение может быть достаточно условным, типичные представители различных групп демонстрируют значимые отличия в лигандном окружении кластерного ядра, длинах связи металл – металл и предпочтении определенных групп переходных металлов [29].

Высоковалентные кластерные комплексы включают в себя в основном халькогенидные и галогенидные кластерные комплексы известные для переходных металлов 4–10 групп. В литературе обнаруживается множество работ, охватывающих методы получения, изучение строения и свойств различных высоковалентных кластерных комплексов [2-4, 13, 30]. В основном ведущиеся исследования (за исключением кубановых кластеров) сосредоточены на изучении свойств кластерных комплексов, содержащих только один тип металла в кластерном ядре. Тем не менее, примеры кластерных соединений с двумя (и даже более) типами атомов металла – гетерометаллических кластеров существуют в разных структурных типах высоковалентных кластерных комплексов. Атомы металлов металлоостова вносят значительный вклад в граничные молекулярные орбитали кластерного комплекса, определяющие основные свойства кластера, следовательно, замещение атомов металло-

остова на атомы другого металла может быть инструментом, позволяющим напрямую влиять на свойства кластерного комплекса.


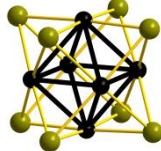
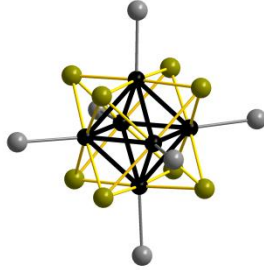
Гетерометаллические кластерные соединения недостаточно изучены по сравнению с гомометаллическими аналогами высоковалентных кластерных комплексов ввиду экспериментальных сложностей при осуществлении замещения атомов металлоостова и последующей характеристики полученных соединений. Наиболее значимые примеры замещения и последующего изучения свойств гетерометаллических кластеров существуют только среди четырехъядерных высоковалентных кластерных комплексов. Замещение в других классах в основном носят хаотичный характер, строение и свойства полученных гетерометаллических кластеров зачастую изучены недостаточно.

Данный литературный обзор посвящен главным образом 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. Ниже будут рассмотрены особенности строения, методы получения, электронная структура и свойства гетерометаллических высоковалентных кластерных комплексов переходных металлов.

1.1. Основные понятия

Рассмотрим терминологию, используемую в литературе для описания строения кластерных комплексов. Под термином нуклеарность понимают число атомов металла кластерного комплекса. Атомы металла связаны между собой связями М–М в металлоостов $\{M_n\}$, который дополнительно стабилизирован взаимодействием с лигандным окружением. Исходя из введенной Шефером и Шнерингом номенклатуры [31] для октаэдрических комплексов (в настоящем обзоре будет использоваться для всех кластерных комплексов), разделяют внутренние (inner – *i*) и внешние лиганды (auter – *a*). Внутренние лиганды обычно координируются по мостиковому типу, объединяя несколько атомов металлоостова. Металлоостов и внутренние лиганды образуют кластерное ядро $\{M_nL_k^i\}$. Внешние лиганды дополнительно координируют атомы металла металлоостова $[M_nL_k^iL_p^a]$. В табл. 1 наглядно представлена используемая терминология на примере октаэдрического кластерного комплекса с общей формулой $A_n[M_6L_8^iL_6^a]$.

Кластерная номенклатура на примере октаэдрических кластерных комплексов $A_n[M_6L^i_8L^a_6]$

Номенклатура	металлоостов $\{M_6\}$	кластерное ядро $\{M_6L^i_8\}$	кластерный комплекс $[M_6L^i_8L^a_6]^{n-}$
Строение			

Важной характеристикой высоковалентного кластерного комплекса является число кластерных скелетных электронов (КСЭ), электронов, участвующих в образовании связей металл-металл (ne^-). Зная стехиометрию кластерного комплекса и заряд лигандов, простой расчет позволяет оценить это число $ne^- = n + l + z$ (n – суммарное число валентных электронов атомов металла металлоостова, l – суммарный заряд лигандов кластера, z – заряд кластерного комплекса). Для кластерного комплекса изменение числа КСЭ может привести к изменению оптических, магнитных и других физико-химических свойств.

1.2. Строение гетерометаллических кластерных соединений

Гомометаллические высоковалентные кластерные комплексы демонстрируют многообразие типов структур, включающих кластерные комплексы различной нуклеарности (от трех в $Mo_3S_7Br_4$ до 36 в $Rb_8(Mo_6S_8)(Mo_{24}S_{26})$ и разнообразным лигандным окружением металлоостова [2, 30]. Гетерометаллические кластерные комплексы менее распространены и ограничиваются трехъядерными $\{M_3\}$, четырехъядерными $\{M_4\}$ и шестиядерными кластерами $\{M_6\}$, демонстрирующими только некоторые из вариантов координации внутренних лигандов, известных для гомометаллических кластеров. Рассмотрим их строение подробнее.

1.2.1. Треугольные кластерные соединения

Примеры гетерометаллических трехъядерных кластерных комплексов немногочисленны и ограничиваются треугольными кластерами с двумя устойчивыми вариантами

строения кластерного ядра: $\{M_3(\mu_3-L^i)(\mu_2-L^i)_3\}$ и $\{M_3(\mu_3-L^i)_2\}$. Типичное строение кластерных комплексов на основе ядер $\{M_3(\mu_3-L^i)(\mu_2-L^i)_3\}$ и $\{M_3(\mu_3-L^i)_2\}$ приведено на рис. 1. Атомы металла в полученных комплексах связаны между собой в треугольный металлоостов $\{M_3\}$. В случае $\{M_3L_4^i\}$ один внутренний лиганд (L^i) координирован к металлоостову по типу μ_3 , остальные внутренние лиганды координированы по ребрам треугольника по типу μ_2 , в случае $\{M_3L_2^i\}$ внутренние лиганды координированы по μ_3 -типу с двух сторон треугольного металлоостова. Атомы металла дополнительно координированы апикальными лигандами (L^a), на каждый атом металла может приходиться от 1 до 4 апикальных лигандов.

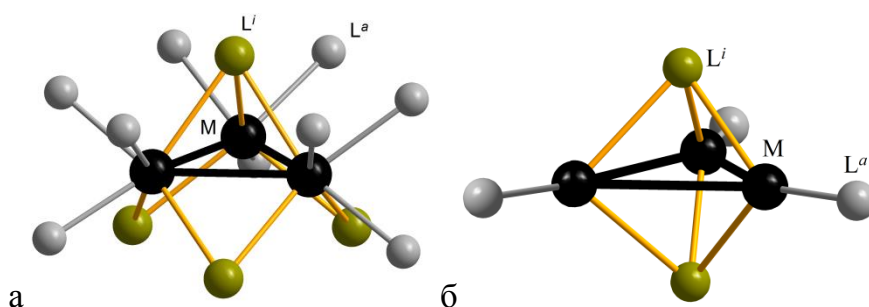


Рис. 1. Строение треугольных кластерных комплексов $[M_3L_4^iL^a_9]$ (а) и $[M_3L_2^iL^a_3]$ (б).

В табл. 2 приведены длины связей М–М, М–М' и число КСЭ для известных примеров гетерометаллических треугольных кластерных комплексов в сравнении с их гомометаллическими аналогами.

В случае, когда апикальное лигандное окружение М и М' одинаково, атомы металла упорядочены и занимают общие позиции ($[MoW_2S_4(H_2O)_9]^{4+}$ и другие [32]). Различное апикальное окружение атомов металла М и М' приводит к упорядочению атомов металла в структурах.

Гетерометаллический кластер $[(Cr^*Ru)_2(\mu_2-H)(\mu_3-S)_2(RhCl_2(PPh_3))]$ и его гомометаллический аналог $[Cr^*_2Ru_2S_2Ru(CO)_2(PPh_3)]$ содержат одинаковое число КСЭ. При этом длина связи Ru-Ru для кластерного комплекса $[(Cr^*Ru)_2(\mu_2-H)(\mu_3-S)_2(RhCl_2(PPh_3))]$ значительно короче, чем длины связей в гомометаллическом комплексе $[Cr^*_2Ru_2S_2Ru(CO)_2(PPh_3)]$. Средняя длина связи Rh-Ru также короче, чем известные расстояния Ru-Ru и Rh-Rh для гомометаллических треугольных кластеров.

Среди гетерометаллических кластеров с ядрами $\{M_3L_4^i\}$, комплексы, содержащие одновременно молибден и вольфрам содержат одинаковое число КСЭ в сравнении с гомометаллическими молибденовыми и вольфрамовыми треугольными кластерами. Средние дли-

ны связей металл-металл для таких гетерометаллических кластеров очень близки к известным расстояниям для $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ и $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$.

Т а б л и ц а 2

Количество КСЭ и средние длины связей М-М, М-М' (Å) для гетерометаллических треугольных кластеров и их гомометаллических аналогов

(стандартное отклонение для средних величин приведено в квадратных скобках)

	КСЭ	М-М	М-М'	Ссылка
<i>Гомометаллические $\{M_3S^i_2\}$</i>				
$[\text{Cp}^*\text{Ru}_2\text{S}_2\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$	16	2.841	–	[33]
$[\text{Cp}^*\text{Rh}_3\text{S}_2]^{2+}$	18	2.830	–	[34]
$[\text{Cp}^*\text{Ir}_3\text{S}_2]^{2+}$	18	2.832	–	[34]
<i>Гетерометаллические $\{M_2M'L^i_2\}$</i>				
$[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-S})_2(\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3))]^-$	16	2.77[2]	2.707(3)	[35]
$[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2\{\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2\}(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$	16	2.7965(4)	2.88[3]	[36]
<i>Гомометаллические $\{M_3S^i_4\}$</i>				
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$	6	2.732(7)	–	[37]
$[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$	6	2.723(15)	–	
<i>Гетерометаллические $\{M_2M'S^i_4\}$</i>				
$[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{edt})_2(\text{Cu}(\text{PPh}_3))]^-$	12	2.858[8]	2.77[3]	[38]
$[\text{W}_2\text{S}_4(\text{edt})_2(\text{Cu}(\text{PPh}_3))]^-$	12	2.848[6]	2.75[2]	[38]
$[\text{MoW}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$	6	2.723(6) ^a		[32]
$[\text{Mo}_2\text{WS}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$	6	2.728(6) ^a		
$[\text{MoW}_2\text{S}_4(\text{Hnta}^{\delta})_3]^{2-}$	6	2.749(19) ^c		
$[\text{Mo}_2\text{WS}_4(\text{Hnta})_3]^{2-}$	6	2.754(20) ^c		

^aMo и W разупорядочены по общим позициям, указана средняя длина связи М-М; ^bHNTA = $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2]^{2-}$

1.2.2. Тетраэдрические кластерные соединения

Гетерометаллические четырехъядерные кластерные комплексы представлены в литературе в основном тетраэдрическими кластерными комплексами с ядрами $\{M_4(\mu_3\text{-L})^i_4\}$. Типичное строение таких кластерных комплексов приведено на рис. 2. Кластерные комплексы имеют тетраэдрический металлоостов $\{M_4\}$. Внутренние лиганды координируются по μ_3 -типу к каждой грани тетраэдра. Каждый атом металла может дополнительно координировать от 1 до 3 апикальных лигандов. Атомы металла и внутренние лиганды вместе об-

разуют искаженный куб, поэтому кластерные комплексы такого строения в литературе часто называют «кубановыми» кластерами.

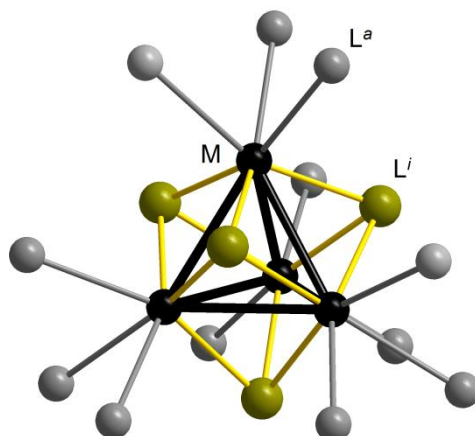


Рис. 2. Строение тетраэдрического кластерного комплекса $[M_4L_4L^a_{12}]$.

Полимерные соединения, содержащие тетраэдрические кластеры. Соединения, относящиеся к данному разделу, могут быть описаны общей формулой $[M_4L^i_4L^{a-a}_{12/3}]_{\infty\infty\infty}$ в нотации Шефера и демонстрируют кубические структуры типа шпинели. Семейство изоструктурных фаз включает в себя два основных типа соединений: AM_4Q_8 и $M_4Q_4X_4$. Получены гетерометаллические кластерные соединения, относящиеся к обоим типам: $GaM_{4-x}M'Se_8$ $M = Nb$ $M' = Mo$ $x = 0 - 4$ [39]; $M = Nb$ $M' = Ta$ $x = 0 - 4$ [40]; $M = Ta$ $M' = Mo$ $x = 0 - 4$ [39]; $M = V$ $M' = Mo$ $x = 0 - 4$ [41]; $M = V$ $M' = Cr$ $x = 0 - 4$ [42]; $AMo_2Re_2S_8$ $A = Fe, Co, Ni$ [43]; $M_{4-x}M'Q_4X_4$ $M = Nb, M' = Mo, Q = S, X = I$ $x = 0 - 4$ [39]; $M = Nb, M' = Mo, Q = Se, X = I$ $x = 0 - 3$ [39]; $M = Re$ $M' = Mo$ $Q = S$ $X = Te$ $x = 0, 1, 2, 3$ [44, 45] (табл. 3).

Рассмотрим строение соединений AM_4Q_8 на примере $GaMo_4S_8$ [46]. Данное соединение построено из фрагментов $[Mo_4S^i_4S^a_{12}]$, конденсированных через сульфидные лиганды. Формула в нотации Шефера для $GaMo_4S_8$ составляет $Ga[Mo_4S^i_4S^{a-a}_{12/3}]$. Строение соединения изображено на рис. 3. Тетраэдры $[GaS_4]^{5-}$ и кластерные ядра $\{Mo_4S_4\}^{5+}$ располагаются в кубической ячейке по типу NaCl (рис. 3а). Структура $Nb_4Se_4I_4$ [47] (в нотации Шефера $[Nb_4Se^i_4I^{a-a}_{12/3}]$) аналогична $GaMoS_8$. В кубической ячейке чередуются тетраэдры I_4 и ядра $\{Nb_4Se_4\}$. Строение большинства гетерометаллических аналогов $GaMo_4S_8$ и $Nb_4Se_4I_4$ определено по данным порошковой дифракции.

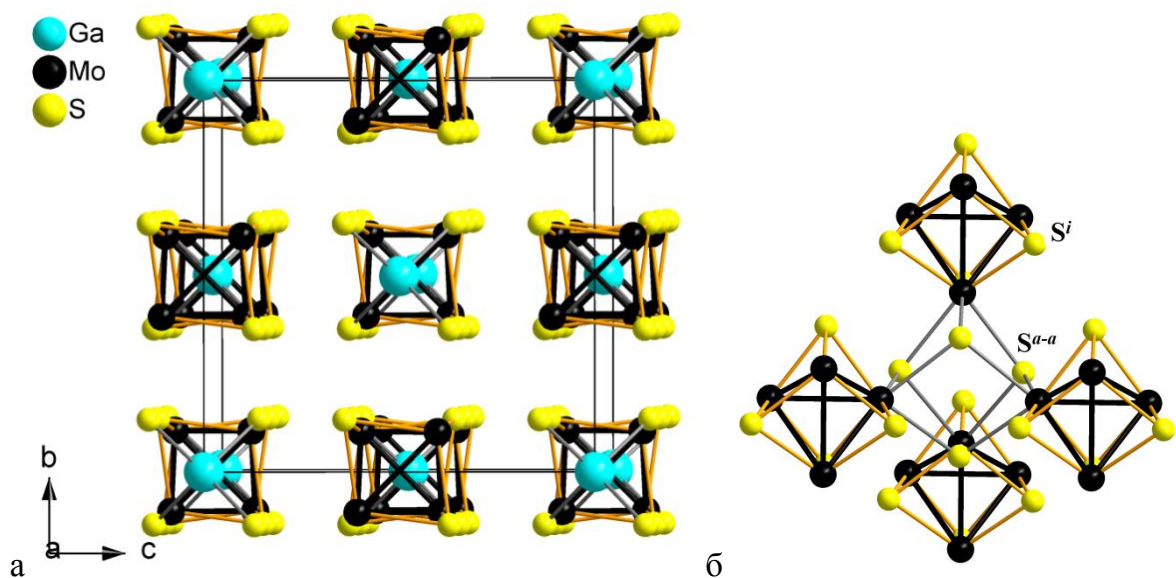


Рис. 3. Структура $\text{Ga}[\text{Mo}_4\text{S}_4\text{Si}_4\text{S}_{12/3}]$: упаковка по типу шпинели, связи $\text{Mo}-\text{S}^a$ не показаны (а); связывание кластерных ядер в полимерную структуру (б).

Т а б л и ц а 3

Гетерометаллические полимеры $\text{AM}_{4-x}\text{M}'\text{Q}_8$ и $\text{M}_{4-x}\text{M}'\text{Q}_4\text{X}_4$

Состав соединений	Ссылка
$\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ $x = 0 - 4$	[39]
$\text{GaNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{Se}_8$ $x = 0 - 4$	[40]
$\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ $x = 0 - 4$	[39]
$\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$ ($0 \leq x \leq 4$)	[41]
$\text{GaNb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$ $x = 0 - 4$	[42]
$\text{AMo}_2\text{Re}_2\text{S}_8$ $A = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$	[43]
$\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ $x = 0 - 4$	[39]
$\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$ $x = 0 - 4$	[39]
$\text{Re}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{Te}_4$ $x = 0, 1, 2$	[44] [45]

Соединения, содержащие молекулярные тетраэдрические кластеры. Получено большое количество гетерометаллических тетраэдрических кластеров неполимерного строения. В основном к данному разделу относятся гетерометаллические кластеры с ядром $\{\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4^i\}$ где $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{M}' = \text{Cr} - \text{Cu}, \text{Ru} - \text{Ag}, \text{W}, \text{Os} - \text{Pt}$; $\text{M} = \text{W}$ $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ [12, 14, 48-51]. Кластеры с селенидными ядрами $\{\text{M}_3\text{M}'\text{Se}_4^i\}$ известны для $\text{M} = \text{Mo}$ и W , M'

= Ni, Pd, Co, Cu [52-57]. Существуют примеры гетерометаллических кубановых кластеров с ядром $\{M_3M'S_4^i\}$, для других металлов, $M = Re, M' = Co$ [58], $M = Fe, M' = Nb, Ta$ [59, 60], $M = Cr, M' = Co, Fe$ [61, 62]. Кластеров с ядром $\{M_2M'_2S_4^i\}$ известно меньше $M = Mo, M' = Fe, Co, Ni, Cu$; $M = W, M' = Fe, Co, Cu$; $M = Nb, M' = Cu$; $M = V, M' = Fe, Co$ [12, 63-65].

В качестве апикальных лигандов тетраэдрических гетерометаллических кластеров данного могут выступать молекулы воды, галогенид-, роданид-ионы, молекулы CO, а также различные органические молекулы $L = Cr$ (Cr – циклопентадиенил), Cr^* , PR_3 и другие. Лигандное окружение металла тетраэдрических кластерных комплексов может быть октаэдрическим, тетраэдрическим или, в некоторых случаях, в виде квадратной призмы (рис. 4).

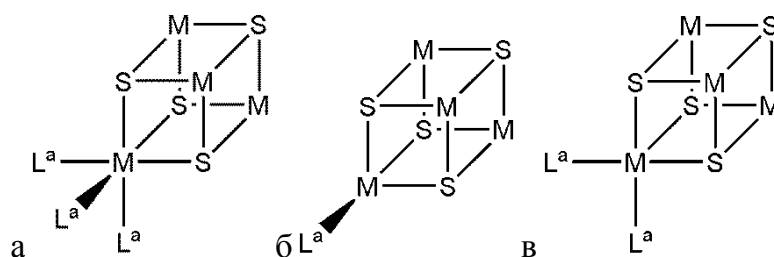


Рис. 4. Возможные типы лигандного окружения атома металла в тетраэдрических кластерных комплексах $[M_4S_4L_n]$, октаэдрическое (а), тетраэдрическое (б), в виде квадратной призмы (в).

Лигандное окружение на атомах металла M и M' гетерометаллических кластерных комплексов, как правило, различное. Наиболее часто встречается октаэдрическое лигандное окружение для атома металла M и тетраэдрическое для M' . Примеры строения гетерометаллических кластерных комплексов с таким координационным окружением приведены на рис. 5. Другие сочетания встречаются реже. Длины связей $M-M$, $M-M'$ и число КСЭ различных сульфидных гетерометаллических тетраэдрических кластеров и их гомометаллических аналогов с указанием типа лигандного окружения атомов металла приведены в табл. 4. Различное лигандное окружение на атомах металла M и M' приводит к упорядочению атомов металла в структурах соединений. В случае, когда атомы металла гетерометаллического кластера имеют одинаковое лигандное окружение, атомы металла в структурах разупорядочены по общим позициям. Например, $[W_3MoS_4(H_2O)_{12}]^{5+}$ [66].

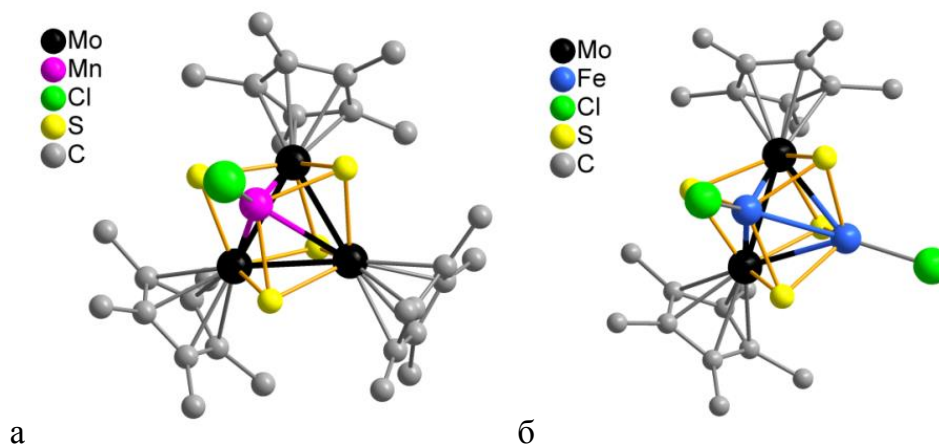


Рис. 5. Структура кластерных комплексов $[\text{Mo}_3\text{MnS}_4\text{Cp}^*_3\text{Cl}]$ (а) $[\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4\text{Cp}^*_2\text{Cl}_2]$ (б).

Т а б л и ц а 4

Число КСЭ и средние длины связей М-М, М-М' и М'-М' (Å) для выбранных сульфидных гетерометаллических кубановых кластеров и их гомометаллических аналогов (стандартное отклонение для средних величин приведено в скобках)

	КСЭ	М-М	М-М'	М'-М'	Ссылка
<i>Гомометаллические $\{M_4S_4\}$ М – октаэдрическое</i>					
$[\text{V}_4\text{S}_4\text{Cp}^*_4]$	8	2.868(2)	–	–	[67]
$[\text{Cr}_4\text{S}_4\text{Cp}^*_4]$	12	2.82-2.85	–	–	[68]
$[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{6-}$	10	2.831(3)	–	–	[69]
$[\text{W}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{6-}$	10	2.845(1)	–	–	[69]
$[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$	12	2.764(3)	–	–	[70]
<i>Гомометаллические $\{M_4S_4\}$ М – тетраэдрическое</i>					
$[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_4]$	20	2.91(5)	–	–	[71]
<i>$\{M_3M'S_4\}$ М – октаэдрическое, М' – октаэдрическое</i>					
$[\text{Mo}_3\text{VCp}^*_3\text{S}_4]_2(\mu\text{-Cl})_3$	14 – 15	2.9299	2.78(1)	–	[48]
$[\text{W}_3\text{MoS}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$	11	2.81(3) ^a			[66]
<i>$\{M_3M'S_4\}$ М – октаэдрическое, М' – тетраэдрическое</i>					
$[\text{Cr}_3\text{CoS}_4\text{Cp}_3(\text{CO})]$	16	2.810-2.824	2.649-2.666	–	[61]
$[\text{Cr}_3\text{FeS}_4\text{Cp}_3(\text{O}_2\text{C}_2\text{Me}_3)]$	14	2.828-2.848	2.721-2.787	–	[62]
$[\text{Mo}_3\text{CrS}_4\text{Cp}^*_3\text{Cl}]$	14	2.8873	2.88(2)	–	[48]
$[\text{Mo}_3\text{MnS}_4\text{Cp}^*_3\text{Cl}]$	15	2.8397	2.94(4)	–	[48]
$[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$	14	2.767[7]	2.671[11]	–	[72]
$[\text{Mo}_3\text{CoS}_4\text{Cp}^*_3(\text{CO})]$	16	2.838[11]	2.745[11]	–	[73]
$[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$	16	2.755[10]	2.640[9]	–	[74]

$[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe}^e)_3\text{Cl}_4]^+$	16	2.782[1]	2.823[8]	–	[75]
$[\text{Cp}'_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{PPh}_3)]^+$	16	2.836(8)	2.864(8)	–	[50]
$[\text{Cp}'_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pt}(\text{PPh}_3)]^+$	16	2.837(8)	2.861(8)	–	[50]
$[\text{W}_3\text{NiS}_4\text{Cp}'_3(\text{PPh}_3)]$	16	2.809[1]	2.733[9]	–	[76]
$[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_4]^+$	16	2.780[2]	2.884[7]	–	[75]
$[\text{Cp}'_3\text{W}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{PPh}_3)]^+$	16	2.805(8)	2.91(1)	–	[51]
$[\text{Cp}'_3\text{W}_3\text{S}_4\text{Pt}(\text{PPh}_3)]^+$	16	2.824(4)	2.895(4)	–	[51]
$[\text{Re}_3\text{CoS}_4\text{Cl}_6(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$	16	2.770(5)	2.600(5)	–	[58]
$\{M_3M'S_4\}$ M – октаэдрическое, M' – квадратная пирамида					
$[\text{Cp}'_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ru}(\text{CO})_2]^+$	14	2.84(2)	2.94(4)	–	[49]
$[\text{Cp}'_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{RhCl}(\text{PPh}_3)]^+$	14	2.83(2)	2.92(4)	–	
$\{M_3M'S_4\}$ M – тетраэдрическое, M' – октаэдрическое					
$[(\text{Tp}^e)\text{VFe}_3\text{S}_4(\text{CN})_3]^{2-}$	19	2.650(7)	2.74(1)	–	[59]
$[\text{NbFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppm}^o)\text{CH}_3\text{CN}]^{2-}$	20	2.71(2)	2.75(1)	–	[60]
$[\text{MoFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{dmpe})]^-$	19	2.703-2.732	2.724-2.767	–	[77]
$[\text{TaFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppm})\text{CH}_3\text{CN}]^{2-}$	20	2.71(3)	2.74(2)	–	[60]
$\{M_2M'_2S_4\}$ M – октаэдрическое, M' – тетраэдрическое					
$[\text{V}_2\text{Fe}_2\text{S}_4(\text{MeCp})_2(\text{NO})_2]$	18	2.957	2.590	2.738	[63]
$[\text{V}_2\text{Co}_2\text{S}_4(\text{MeCp})_2(\text{NO})_2]$	20	2.926	2.735	2.738	[64]
$[\text{Nb}_2\text{Cu}_2\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_6]$	20	2.931(1)	2.87(3)	2.881(1)	[65]
$[\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4\text{Cp}^*_2\text{Cl}_2]$	16	2.8219(7)	2.757[4]	2.791(1)	[78]
$[\text{Mo}_2\text{Co}_2\text{S}_4\text{Cp}^{\text{Et}^e}_2\text{Cl}_2]$	18	2.804(1)	2.756[5]	2.955(2)	[79]
$[\text{W}_2\text{Fe}_2\text{S}_4\text{Cp}^*_2(\text{NO})_2]$	20	2.8198(9)	2.766[4]	2.735(3)	[80]

^aMo и W разупорядочены по общим позициям, указана средняя длина связи M–M; ^bCp' – метилциклопентадиенил; ^cCp^{Et} – этилтетраметилциклопентадиенил; ^ddmpe – 1,2-бис(диметилфосфино)этан; ^edppm – бис(дифенилфосфино)метан; ^fTr – трис(пиразолил)гидроборат(1-).

Кластерные комплексы с ядрами $\{M_3M'Q_8\}$ M = Mo, W Q = S, Se в некоторых случаях образуют димеры, в которых ядра связываются через общее ребро либо вершину (рис. 6). Димеры с общим ребром встречаются для M' = Co, Ni, Cu, Pd $[\{\text{Mo}_3\text{CoS}_2^i\text{S}^{i-i}_{4/2}(\text{H}_2\text{O})_9\}_2]^{8+}$ [81], $[\{\text{W}_3\text{NiQ}^i_2\text{Q}^{i-i}_{4/2}(\text{H}_2\text{O})_9\}_2]^{8+}$ (Q = S, Se) [56, 82], $[\{\text{W}_3\text{PdQ}^i_2\text{Q}^{i-i}_{4/2}(\text{H}_2\text{O})_9\}_2]^{8+}$ (Q = Se) [53], $[\{\text{Mo}_3\text{PdQ}^i_2\text{Q}^{i-i}_{4/2}(\text{H}_2\text{O})_9\}_2]^{8+}$ (Q = Se) [83], $[\{\text{Mo}_3\text{CuS}_2^i\text{S}^{i-i}_{4/2}(\text{H}_2\text{O})_9\}_2]^{8+}$ [84]. Сочленение по вершине характерно для комплексов, где M' – p-элемент, которые здесь рассматриваться не будут. Гомометаллический кластерный комплекс $[\{\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9\}\text{Mo}\{\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9\}]^{8+}$

(M' = Mo) – единственный пример связывания ядер через вершину в случае, когда M' – переходный металл [85]. Кластеры $[M_2M'_2S_4^i]$ не образуют димерные структуры.

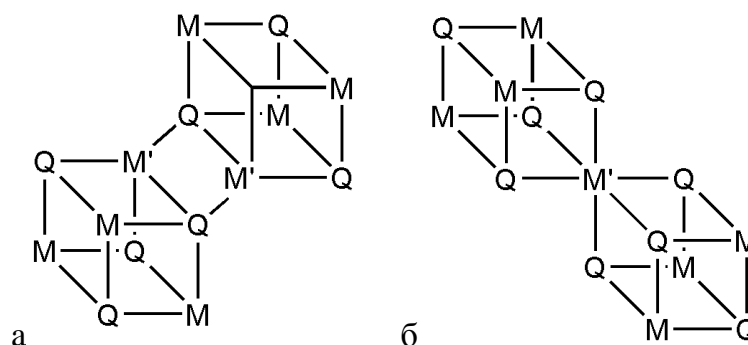


Рис. 6. Упрощенное строение конденсированных тетраэдрических кластерных комплексов: $\{M_3M'Q_2Q_4\}_2$ с сочленением по ребру куба (а); $[\{M_3Q_4\}M'\{M_3Q_4\}]$, сочлененных по вершине, апикальные лиганды не показаны (б).

Стоит отметить, что для кластерных комплексов $[M_2M'_2S_4]$ с октаэдрическим окружением M и тетраэдрическим M', содержащих 22 КСЭ, металлоостов не имеет тетраэдрического строения. В данном случае связи M'–M' не образуются, и металлоостов имеет форму бабочки (рис. 7). В табл. 5 приведены средние длины связей M–M, M–M' и расстояния M'...M' для кластерных комплексов $[M_2M'_2S_4]$, в которых металлоостов $\{M_2M'_2\}$ имеет форму бабочки.

Т а б л и ц а 5

Средние расстояния M–M, M–M' и M'–M' для гетерокластеров $[M_2M'_2S_4]$, содержащих 22 КСЭ, имеющих металлоостов $\{M_2M'_2\}$ в форме бабочки

	КСЭ	M–M	M–M'	M'...M'	Ссылка
$[V_2Ni_2S_4(MeCp)_2(NO)_2]$	22	2.871	2.8	3.022	[64]
$[V_2Cu_2S_4(OC_4H_8dte^a)_2(PhS)_2]^{2-}$	22	2.787(4)	2.78(1)	3.338(3)	[86]
$[Mo_2Co_2S_4Cp^{Et}{}_2(NO)_2]$	22	2.8135(6)	2.766[4]	3.116(1)	[80]
$[Mo_2Ni_2S_4Cp^*{}_2(CO)_2]$	22	2.829(1)	2.722[2]	2.960(1)	[87]
$[Mo_2Cu_2S_4Cp^*{}_2Cl_2]$	22	2.865(1)	2.788[9]	3.058(3)	[88]
$[W_2Co_2S_4Cp^*{}_2(NO)_2]$	22	2.7984(5)	2.780[4]	3.131(1)	[80]
$[W_2Cu_2S_4(SCN)_8]^{4-}$	22	2.845(2)	2.76[3]	2.999(4)	[89]

^adte – диэтилдитиокарбамат

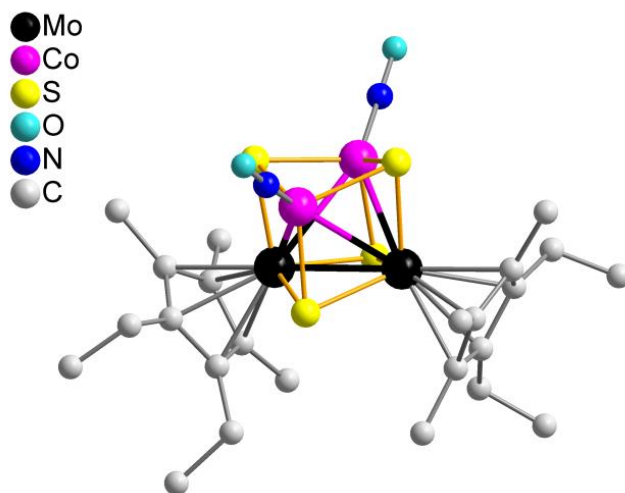


Рис. 7. Строение $[\text{Mo}_2\text{Co}_2\text{S}_4\text{Cp}^{\text{Et}}_2(\text{NO})_2]$.

1.2.3. Октаэдрические кластерные соединения

Шестиядерные высоковалентные гетерометаллические кластерные комплексы представлены в литературе октаэдрическими кластерами. Октаэдрические кластерные комплексы демонстрируют два устойчивых типа координации внутренних лигандов – $\{\text{M}_6(\mu_3\text{L}^i)_8\}$ и $\{\text{M}_6(\mu_2\text{L}^i)_{12}\}$. Атомы металла кластерных комплексов формируют октаэдрический металлоостов $\{\text{M}_6\}$. В первом случае внутренние лиганды координируются по μ_3 -типу к каждой грани октаэдра. В случае $\{\text{M}_6(\mu_2\text{L}^i)_{12}\}$ внутренние лиганды координируются по ребрам металлоостова. Каждый атом металла дополнительно координирован апикальным лигандом. Строение кластерных комплексов $[\text{M}_6\text{L}^i_8\text{L}^a_6]$ и $[\text{M}_6\text{L}^i_{12}\text{L}^a_6]$ приведено на рис. 8.

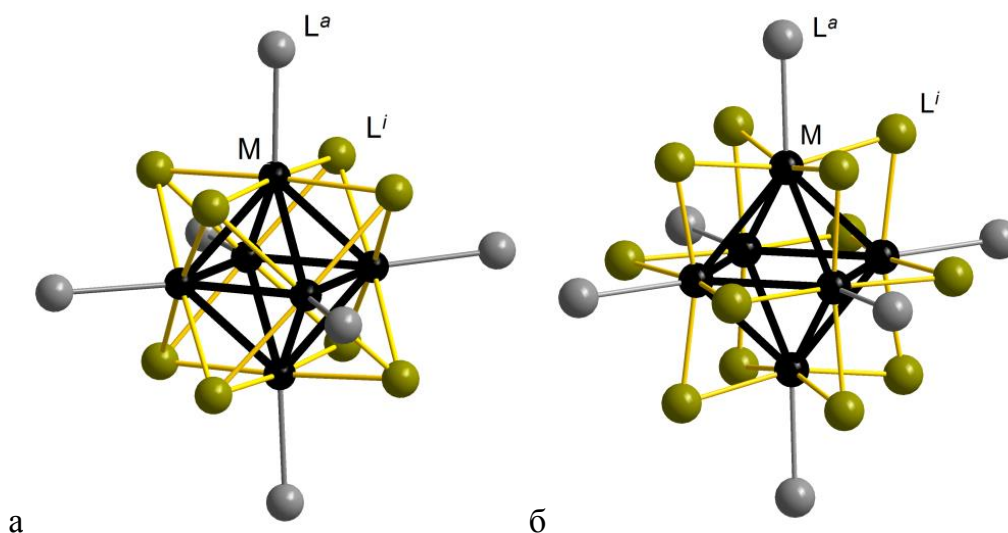


Рис. 8. Строение октаэдрических кластерных комплексов: $[\text{M}_6\text{L}^i_8\text{L}^a_6]$ (а) и $[\text{M}_6\text{L}^i_{12}\text{L}^a_6]$ (б).

Для треугольных и тетраэдрических гетерометаллических кластерных комплексов явление изомерии металлоостова отсутствует. В случае гетерометаллических октаэдрических

кластерных комплексов, металлоостовы состава $\{M_3M'_3\}$ и $\{M_4M'_2\}$ могут существовать в виде двух геометрических изомеров каждый, *ос-*, *гран*- $\{M_3M'_3\}$ и *цис-*, *транс*- $\{M_4M'_2\}$.

Число гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов невелико. К данному разделу относятся гетерометаллические аналоги фаз Шевреля $M_{6-x}M'_xQ_8$ $M = Re$ $M' = Mo$ $Q = S, Se$ $x = 2$, $Q = Te$ $x = 4$ [15] $M = Re$ $M' = Mo$ $Q = Se$ $x = 1.5$ [16]; $M = Mo$ $M' = Ru$ $Q = Te$ $x = 0.5, 1, 1.5$ [17-19] $M = Mo$, $M' = Rh$ $Q = Te$ $x = 0.5$ [17] $M = Nb$ $M' = Ru$ $Q = Te$ $x = 2.83 - 3.5$ [20], халькогенидные кластеры с ядрами $\{Re_{6-x}Os_xQ^i_8\}$ $Q = S, Se$ [21, 90], галогенидные кластеры $\{Ta_{6-x}M_xCl^i_{12}\}$ $M = Mo, Nb$; $\{Mo_{6-x}M_xX^i_8\}$ $M = W$ $X = Cl, Nb$ $X = I$ [23, 91]. Рассмотрим особенности строения данных соединений подробнее.

Фазы Шевреля. Фазы Шевреля представляют собой большую группу изотипных полимерных соединений на основе кластерных комплексов типа $[M_6L^i_8L^a_6]$ [92-95]. Формула фаз в нотации Шефера – $Mo_6L^{i_2}L^{i-a}_{6/2}L^{a-i}_{6/2}$. Строение фаз Шевреля может быть описано через конденсированные кубические фрагменты $\{M_6L^i_8\}$, которые связаны между собой мостиковыми халькогенидными лигандами. Строение Mo_6Se_8 приведено на рис. 9. Каждый такой куб $\{M_6L^i_8\}$ может принимать до 4 электронов, изменяя свое электронное состояние с 20 до 24 валентных электронов включительно. При этом трехмерная полимерная структура имеет каналы, в которые могут входить ионы металлов при допировании исходной фазы $\{M_6L^i_8\}$.

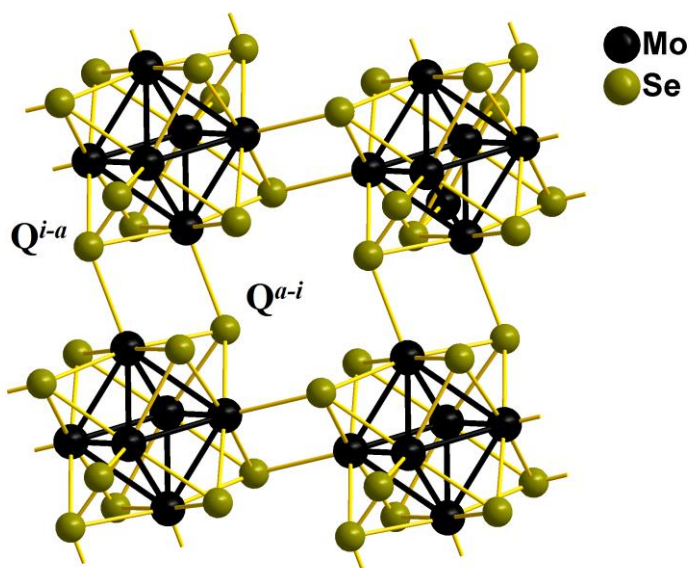


Рис. 9. Строение фазы Шевреля Mo_6Se_8 .

В табл. 6 перечислены существующие примеры гетерометаллических аналогов фаз Шевреля $M_{6-x}M'_xQ_8$. По данным порошковой дифракции гетерометаллические аналоги фаз Шевреля изоструктурны Mo_6Se_8 .

Неизовалентное замещения атомов молибдена приводит к изменению числа кластерных электронов. Гомометаллические фазы Mo_6Q_8 $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ содержат 20 электронов и являются электронодефицитными. Тогда как их гетерометаллические аналоги, например, $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Q}_8$ $\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$ или $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{Q}_8$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) содержат 24 КСЭ. Полученные составы проявляют полупроводниковые свойства в отличие от незамещенных фаз Шевреля. Для многих фаз Шевреля обнаружена сверхпроводимость при низких температурах [97].

Т а б л и ц а 6

Список гетерометаллических фаз Шевреля

Формула	Ссылка
$\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{S}_{8-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 8$)	[15, 96]
$\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{Se}_{8-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 1.2$)	[15]
$\text{Mo}_4\text{Re}_2\text{Te}_8$	[15]
$\text{Mo}_{1.5}\text{Re}_{4.5}\text{Se}_8$	[16]
$\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Q}_8$ ($\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$)	[16, 19]
$\text{Mo}_{6-x}\text{Ru}_x\text{Te}_8$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5$)	[17-19]
$\text{Mo}_{5.5}\text{Rh}_{0.5}\text{Te}_8$	[17]
$\text{Mo}_{4.66}\text{Rh}_{1.33}\text{Te}_8$	[19]
$\text{Nb}_x\text{Ru}_{6-x}\text{Te}_8$ ($2.83 \leq x \leq 3.50$)	[20]

Рений-осмиевые халькогенидные кластерные соединения. $\text{Cs}_3\text{Re}_5\text{OsS}_{11}$, формула в нотации Шефера – $\text{Cs}_3[\text{Re}_5\text{OsS}_8^i\text{S}_6^{a-a}]$. Данное соединение имеет полимерное строение. Фрагменты $[\text{Re}_5\text{OsS}_8\text{S}_6]$ конденсированы через апикальные атомы серы. Мотив связывания полимерной структуры соединения изображен на рис. 10. Атомы металлоостова статистически разупорядочены по общим позициям. Полученное гетерометаллическое соединение имеет 24 кластерных валентных электронов. [90] Неизовалентное замещение атома рения на атом осмия приводит к тому, что заряд анионной части структуры – 3-. Гомометаллический аналог данной структуры, содержащий рениевый кластер: $\text{Li}_4\text{Re}_6\text{S}_{11}$ также содержит 24 КСЭ, однако в данном случае анионная часть структуры заряжена 4- [98].

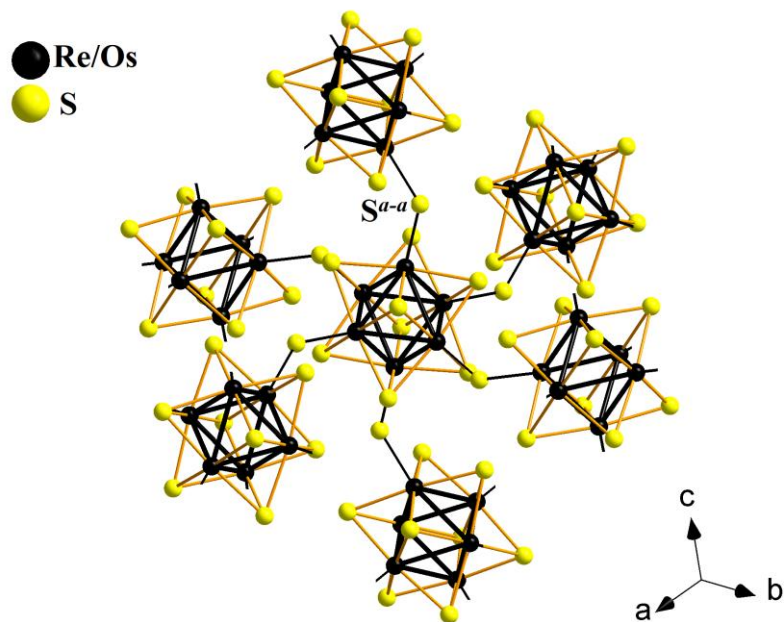


Рис. 10. Мотив связности полимерной структуры соединения $\text{Cs}_3\text{Re}_5\text{OsS}_{11}$.

Соединение $\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\text{Cl}_4$ также имеет полимерную природу. Формула в нотации Шефера – $[\text{Re}_8\text{Os}_4\text{Se}_{14}^i\text{Se}_{2/2}^{i-a}\text{Se}_{2/2}^{a-i}\text{Cl}_6^a\text{Cl}_{4/2}^{a-a}]$. Фрагменты $[\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\text{Cl}_6]$ с помощью мостиковых селенидных лигандов конденсируются в полимерные цепочки. Дальнейшее связывание цепочек в полимерные слои осуществляется через хлоридные лиганды. Строение фрагмента полимерного слоя изображено на рис. 11. Атомы рения и осмия статистически разупорядочены по общим позициям в структуре [21].

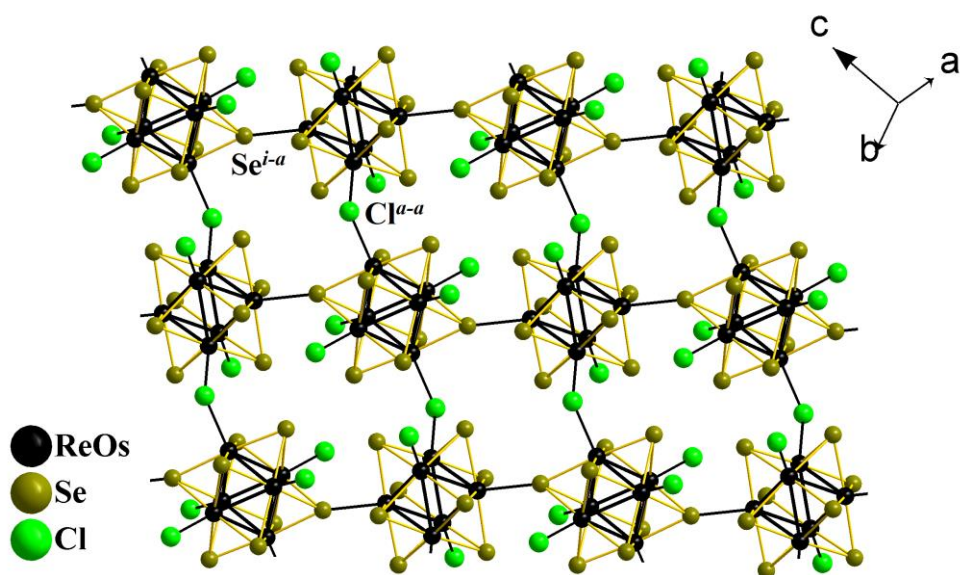


Рис. 11. Строение фрагмента полимерного слоя соединения $\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\text{Cl}_4$.

Анионы состава $[\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ и $[\text{Re}_5\text{OsSe}_8\text{Cl}_6]^{3-}$ получены в индивидуальном виде в солях $\text{Kat}_3[\text{Re}_5\text{OsSe}_8\text{Cl}_6]$ и $\text{Kat}_2[\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\text{Cl}_6]$ $\text{Kat} = \text{Cs}^+, \text{Bu}_4\text{N}^+$. Изозарядные кластерные анионы $[\text{Re}_3\text{Os}_3\text{Se}_8\text{Cl}_6]^-$ и $[\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_7\text{Cl}_7]^-$ сокристаллизуются в соединении $\text{K}_2[\text{Re}_3\text{Os}_3\text{Se}_8\text{Cl}_6][\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_7\text{Cl}_7]$. Атомы металлов кластерного ядра соединений статистически разупорядочены по общим позициям в структуре.

Полученные кластерные комплексы содержат 24 КСЭ и отличаются от гомометаллических аналогов зарядом кластерного аниона. Наличие в растворе $[\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_6]^{2-}$ смеси двух изомеров, *транс*- и *цис*-, содержащих соответствующий изомерный металлоостов было подтверждено по результатам **ЯМР** (спектроскопия ядерного магнитного резонанса) на ядре ^{31}P . *Транс*-изомер был выделен в виде продукта неполного замещения *транс,транс*- $[\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_4]$ (рис. 12.) [21].

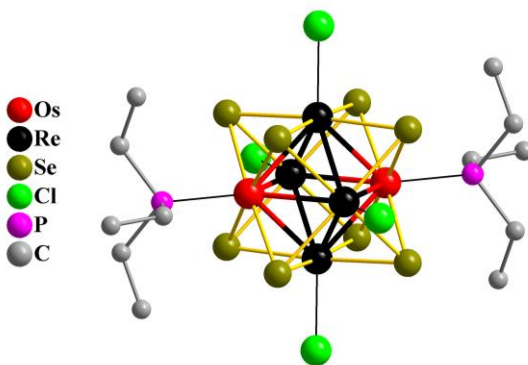


Рис. 12. Строение *транс,транс*- $[\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_4]$.

Галогенидные кластеры. Получены растворимые соли кластерных анионов, имеющих 6 апикальных гидроксо-групп, $\text{K}_3[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{OH})_6]^3-$, 6 цианогрупп $(\text{Pr}_4\text{N})_3[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{CN})_6]^3-$, а также нейтральный комплекс $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{H}_2\text{O})_6]$ и смешанно-лигандные $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$. Строение данных кластерных комплексов было определено методом РСА. Атомы молибдена и ниобия в структурах соединений статистически разупорядочены по общим позициям металла. Полученные кластерные комплексы содержат 24 КСЭ и заряд аниона $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{OH})_6]^{3-}$ на единицу отличается от 24-электронного гомометаллического аналога $[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{I}_6]^{2-}$ [23].

Были получены галогенидные гетерометаллические кластеры с ядрами $\{\text{Ta}_{6-x}\text{M}_x\text{Cl}_{12}\}$ $x = 1, 2$. Кластерные анионы состава $[\text{Ta}_5\text{MoCl}_{12}\text{Cl}_6]^{2-}$ и $[\text{Ta}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]^{2-}$ были получены в виде солей с катионами $n\text{-Et}_4\text{N}^+$ [99]. Серия гетерометаллических кластерных анионов состава $[\text{Nb}_n\text{Ta}_{6-n}\text{Cl}_{12}\text{F}_6]^{4-}$ ($n = 0 - 6$) получена в виде солей с катионами натрия [100]. Кластерные анионы $[\text{Mo}_{6-x}\text{W}_x\text{Cl}_8\text{X}_6]^{2-}$ ($x = 0 - 6$) $\text{X} = \text{Cl}$ [25] $\text{X} = \text{F}$ [26] получены в виде солей

с катионами $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ($X = \text{F}$). Строение анионов $[\text{Mo}_{6-x}\text{W}_x\text{Cl}_8\text{X}^a_6]^{2-}$ в растворе определялось методом ЯМР на ядре ^{19}F . Данных о кристаллическом строении рассмотренных кластерных комплексов получено не было.

Т а б л и ц а 7

Средние длины связей М–М и М–Lⁱ для электроноточных кластеров с ядрами $\{\text{M}_{6-x}\text{M}'_x\text{L}_8^i\}$ и их гомометаллических аналогов по результатам рентгеноструктурного анализа.

Соединение	ne ⁻	М-М		М-L ⁱ		Ссылка
<i>Гомометаллические $\{\text{Mo}_6\text{I}_8^i\}$ и $\{\text{Nb}_6\text{I}_8^i\}$</i>						
Nb_6I_{11}	24					
$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8\text{I}_6$	24	2.679		2.779		[101]
$(\text{PPN})_2\text{Mo}_6\text{I}_8\text{Cl}_6$	24	2.671		2.781		[102]
<i>Гомометаллические $\{\text{Re}_6\text{Q}_8^i\}$</i>						
$\text{Li}_4\text{Re}_6\text{S}_{11}$	24	2.617		2.412		[98]
$\text{Re}_6\text{S}_6\text{Cl}_6$	24	2.614(3)		2.506(9)		[103]
$\text{Ti}_5\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_7$	24	2.614(5)		2.523(3)		[104]
$[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_6]^{2+}$		2.646(2)		2.516(8)		[105]
<i>Гетерометаллические $\{\text{Mo}_5\text{NbI}_8^i\}$</i>						
$(\text{Pr}_4\text{N})_3[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{CN})_6]$	24	2.7011(10)		2.7932(5)		[23]
$[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24	2.6762		2.8095		
$\text{K}[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$	24	2.6726		2.801		
<i>Гетерометаллические $\{\text{Re}_{6-x}\text{Os}_x\text{Q}_8^i\}$</i>						
$\text{Cs}_3\text{Re}_5\text{OsS}_{11}$	24	2.617		2.415		[90]
$\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\text{Cl}_4$	24	2.633(11)		2.515(11)		[21]
$\text{Cs}_3\text{Re}_5\text{OsSe}_8\text{Cl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24	2.624(5)		2.518(8)		[21]
$\text{Cs}_2\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\text{Cl}_6$	24	2.623(8)		2.509(10)		
$[\text{Re}_5\text{OsSe}_8(\text{PEt}_3)_6]^{3+}$	24	2.645(6)		2.509(8)		
$[\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_6]^{4+}$	24	2.648(10)		2.506(6)		
<i>транс.транс-</i> $[\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_4]$	24	2.616(1) ^a	2.640(3) ^б	2.514(8) ^в	2.489(5) ^г	

^aRe-Re; ^бRe-Os; ^вRe-Se; ^гOs-Se

По результатам рентгеноструктурных исследований гетерометаллическое замещение слабо влияет на средние длины связей М–М и М–Se по сравнению с изоэлектронными гомометаллическими аналогами (табл. 7). Лигандное окружение атомов металла гетерометаллических кластерных комплексов одинаково, за исключением *trans,trans-*

[Re₄Os₂Se₈(PEt₃)₂Cl₄] [21] что приводит к тому, что атомы металла в структурах соединений разупорядочены по общим позициям в металлоостове.

1.3. Методы получения гетерометаллических кластерных соединений

В данном разделе будут рассмотрены реакции, которые приводят к образованию кластерного ядра. Реакции с изменением числа атомов металлоостова, замещение лигандов и взаимодействие с солями металлов будут рассмотрены в разделе "реакционная способность".

Большинство примеров синтетических методик получения гетерометаллических кластерных комплексов с незначительными изменениями повторяют существующие подходы для синтеза гомометаллических кластеров описанные, например, в обзоре Федорова и др. [2].

Методы получения высоковалентных гетерометаллических кластерных соединений можно условно разделить на две группы: высокотемпературный синтез и синтез из раствора. Треугольные гетерометаллические кластерные комплексы получают из раствора. Тетраэдрические гетерометаллические кластеры получают как в условиях высокотемпературного синтеза, так и в растворах. Формирование октаэдрического металлоостова осуществляется только в условиях высокотемпературного синтеза.

Рассмотрим подробнее известные примеры получения гетерометаллических кластерных соединений.

1.3.1. Высокотемпературный синтез

Высокотемпературные реакции получения кластерных соединений обычно проводятся в условиях ампульного синтеза. Подобный метод основан на том, что если фаза термодинамически стабильна в определенных экспериментальных условиях, то она может быть получена из различных исходных соединений, взятых в необходимой стехиометрии. В качестве исходных соединений для синтеза халькогенидных кластеров могут быть использованы не только простые вещества, но и их соединения, например, галогениды или халькогениды металлов. Такой метод позволяет получать термодинамически стабильные фазы с заданным соотношением металлов в кластерном ядре.

Кластеры {M₃}. Примеров синтеза гетерометаллических треугольных кластеров методом высокотемпературного синтеза в литературе не встречается.

Кластеры {M₄}. Методом высокотемпературного синтеза получена серия изотипных полимерных соединений со структурой шпинели GaM_{4-x}M'Se₈ M = Nb M' = Mo x = 0 – 4

[39]; M = Nb M' = Ta $x = 0 - 4$ [40]; M = Ta M' = Mo $x = 0 - 4$ [39]; M = V M' = Mo $x = 0 - 4$ [41]; M = V M' = Cr $x = 0 - 4$ [42]; $AMo_2Re_2S_8$ A = Fe, Co, Ni [43]; $M_{4-x}M'Q_4X_4$ M = Nb, M' = Mo, Q = S, X = I $x = 0 - 4$ [39]; M = Nb, M' = Mo, Q = Se, X = I $x = 0 - 3$ [39]; M = Re M' = Mo Q = S X = Te $x = 0, 1, 2, 3$ [44, 45] и общей формулой полимерного каркаса $[M_4Q^i_4X^{a-}_{12/3}]_{\infty\infty\infty}$. Реакции проводятся из стехиометрических смесей простых веществ при нагреве до температуры около 800-1000°C.

Кластеры {M₆}. Серия гетерометаллических аналогов фаз Шевреля $M_{6-x}M'_xQ_8$ M = Re M' = Mo Q = S, Se $x = 2$, Q = Te $x = 4$ [15] M = Re M' = Mo Q = Se $x = 1.5$ [16]; M = Mo M' = Ru Q = Te $x = 0.5, 1, 1.5$ [17-19] M = Mo, M' = Rh Q = Te $x = 0.5$ [17] M = Nb M' = Ru Q = Te $x = 2.83 - 3.5$ [20] была получена из стехиометрических количеств простых веществ при температуре 1150-1200°C в условиях ампульного синтеза в течение нескольких суток. Состав металлоостова определяется стехиометрией загрузки.

Реакция стехиометрических количеств Re, Os, Se и $ReCl_5$ при 850°C приводит к образованию гетерометаллической полимерной фазы $Re_4Os_2Se_8Cl_4$. [106]. В присутствии стехиометрических количеств CsCl или KCl образуются соединения $Cs_3Re_5OsSe_8Cl_6$, $Cs_2Re_4Os_2Se_8Cl_6$ и $K_2[Re_3Os_3Se_8Cl_6][Re_4Os_2Se_7Cl_7]$, содержащие гетерометаллические анионы $[Re_{6-x}Os_xSe_8Cl_6]^{x-4}$ $x = 1, 2, 3$ [106]. Соединение $Cs_3Re_5OsS_{11}$ получено при температуре 850°C по реакции стехиометрических количеств порошков металлов и карбоната цезия в токе водорода и паров серы [90].

Одним из известных способов синтеза цианокластерных соединений является проведение высокотемпературной реакции бинарных халькогенидов и халькогалогенидов металлов с избытком цианида калия. Данный способ позволяет получать цианокластеры переходных металлов различной нулеарности. Например, проведение реакций бинарных теллуридов ниобия, тантала и вольфрама с цианидом калия при 340 – 460°C приводит к образованию тетраэдрических цианокластеров $[M_4Te_4(CN)_{12}]^{n-}$ M = W [107] и $[M_4OTe_4(CN)_{12}]^{n-}$ M = Nb, Ta [108, 109]. Взаимодействие же различных селенидов молибдена с KCN при 650°C приводит к образованию октаэдрических цианокластеров $K_6[Mo_6Se_8(\mu-CN)(CN)_4]$ [110] и $K_7[Mo_6Se_8(CN)_6]$ [111]. А халькогениды рения, взаимодействуя с KCN в различных условиях, образуют как октаэдрические кластерные полимеры $K_4[Re_6S_{10}(CN)_2]$ и $K_4[Re_6Se_{10}(CN)_4]$ [112], так и молекулярный двенадцатиядерный кластер $[Re_{12}S_{17}C(CN)_6]^{8-}$ /⁶⁻ [113]. Также, интересно то, что взаимодействие треугольных и тетраэдрических кластерных комплексов с цианидом калия может приводить к преобразованию кластерных ядер в

более высоконуклеарные. Например, взаимодействие треугольных кластерных соединений $M_3Q_7X_4$ ($M = Mo, Q = Te, X = I$; $M = W, Q = S, Se, X = Br$) с KCN при $400^\circ C$ приводит к образованию тетраэдрических кластеров $[M_4Q_4(CN)_{12}]^{n-}$ ($M = Mo, Q = Te, M = W, Q = S, Se$) [107]. До начала данной работы существовало несколько примеров, показавших, что реакция с KCN также подходит для получения гетерометаллических кластерных комплексов. Например, реакция гетерометаллических тетраэдрических кластеров $Re_{4-x}Mo_xS_4Te_4$ ($x = 0.67, 1, 1.33$ и 2) с избытком цианида калия приводит к образованию гетерометаллических октаэдрических кластерных соединений $Cs_5[Re_{6-x}Mo_xS_8(CN)_6] \cdot 2H_2O$ ($x \sim 1.5$), содержащих смесь гетерометаллических анионов $[Re_5MoS_8(CN)_6]^{5-}$ и $[Re_4Mo_2S_8(CN)_6]^{5-}$ [114]. Наличие в реакционной смеси сульфидов рения и молибдена при взаимодействии с KCN при температуре $750^\circ C$ приводило к образованию гетерометаллического кластерного полимера $K_6[Re_3Mo_3S_8(\mu-CN)(CN)_4]$ [27].

Число известных к настоящему времени гетерометаллических галогенидных кластеров невелико. Кластерный полимер $Mo_{6-x}Nb_xI_{11}$ $x \approx 1,3$ изоструктурный Nb_6I_{11} получен по реакции стехиометрических количеств простых веществ при температуре $650^\circ C$ [23]. Хлоридные кластерные комплексы $[Mo_{6-x}W_xCl_{14}]^{2-}$ $x = 0 - 6$ [25] и $[Ta_{6-x}Mo_xCl_{18}]^{2-}$ $x = 1, 2$ [99] могут быть получены, используя хлориды металлов, порошок алюминия и смесь $AlCl_3/NaCl$ в качестве расплава при нагреве до температур 550 и $320^\circ C$, соответственно. Кластерные комплексы с ядрами $\{Nb_{6-x}TaCl_{12}\}^{2+}$ $x = 0 - 6$ образуются при взаимодействии $TaCl_5, Nb$ в $NaCl$ при температуре $720 - 820^\circ C$ [100].

1.3.2. Синтез в растворах

Вторая группа методов синтеза гетерометаллических кластерных комплексов объединяет реакции, проводимые в растворах при комнатной температуре либо незначительном нагревании.

Восстановление халькогенсодержащих соединений металлов в растворе приводит к образованию кластерных комплексов. Таким способом были получены халькогенидные треугольные или тетраэдрические кластерные комплексы. Например, при восстановлении NH_4MS_4 $M = Mo, W$ в растворе $NaBH_4$ образуются комплексы $[Mo_4S_4(H_2O)_{12}]^{5+}$ и $[W_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ [115]. Другим способом получения кластерных комплексов является восстановительная конденсация биядерных комплексов или треугольных кластеров. Например, реакция димерного комплекса $[Mo_2O_2S_2(H_2O)_4]^{2+}$ с $NaBH_4$ в растворе HCl приводит к образованию тетраэдрического кластера $[Mo_4S_4(H_2O)_{12}]^{5+}$ [116]. Треугольный кластер

$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Et}_2\text{PS}_2)_4]$ реагирует карбонилем молибдена в толуоле при кипячении с образованием тетраэдрического кластера $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{Et}_2\text{PS}_2)_6]$ [117]. Этот способ широко применяется и для получения гетерометаллических комплексов. Биядерные комплексы $\{\text{M}_2\}$ или трехъядерные кластерные соединения металлов ($\{\text{M}_3\}$) в растворах реагируют в условиях восстановления с источником другого металла, образуя при этом гетерометаллические кластерные комплексы с ядрами $\{\text{M}_2\text{M}'_2\text{Q}_4\}$ и $\{\text{M}_3\text{M}'\text{Q}_4\}$ [12].

Кластеры $\{\text{M}_3\}$. Треугольные гетерометаллические кластерные комплексы $[\text{Mo}_2\text{WS}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ и $[\text{MoW}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ могут быть получены при взаимодействии эквимольных количеств $[\text{NH}_4]_2[\text{WS}_4]$ и биядерного комплекса $\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{cys})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (cys – цистеин) с NaBH_4 в водном растворе [32]. Кластеры $[\text{M}_2\text{S}_4(\text{edt})_2(\text{Cu}(\text{PPh}_3))]^-$ $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ образуются при взаимодействии комплекса меди $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2)]$ и биядерного комплекса молибдена $\text{Et}_4\text{N}[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{edt})_2]$ в CH_2Cl_2 [38]. Аналогичным образом могут быть получены гетерометаллические кластеры $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-S})_2(\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3))]^-$ и $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2\{\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2\}(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ при взаимодействии биядерных комплексов $[\text{Ru}_2(\text{SH})_2\text{Cl}_2(\text{Cp}^*)_2]$ и $[\text{Ir}_2(\text{SH})_2\text{Cl}_2(\text{Cp}^*)_2]$ с комплексами $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ и $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)(\text{CO})_3]$, соответственно [35, 36].

Кластеры $\{\text{M}_4\}$. Рассмотрим некоторые примеры получения гетерометаллических тетраэдрических кластеров. В обзоре Розы Ллусар и Сантьяго Уриэля 2003 года обобщены синтетические подходы к получению тетраэдрических кластеров на основе гетерометаллических ядер $\{\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4\}$ и $\{\text{M}_2\text{M}'_2\text{S}_4\}$, где $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ $\text{M}' =$ переходные металлы 4-го периода [12].

В общем случае, кластеры $\{\text{M}_2\text{M}'_2\text{S}_4\}$ могут быть получены двумя путями: по реакции взаимодействия биядерных комплексов металла с двумя эквивалентами моноядерных соединений M' либо с биядерными комплексами, содержащими фрагмент $\{\text{M}'_2\}$. Схема, описывающая способы получения кластеров $\{\text{M}_2\text{M}'_2\text{S}_4\}$ приведены на рис. 13.

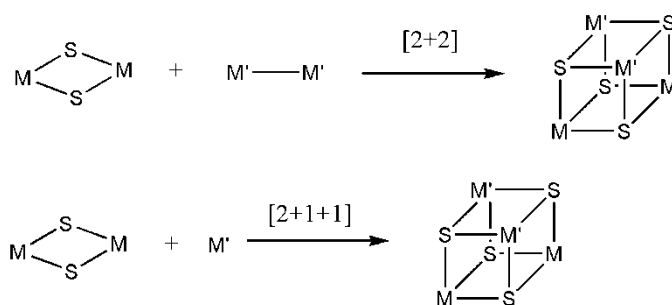


Рис. 13. Схема получения кластеров $\{\text{M}_2\text{M}'_2\text{S}_4\}$ [12].

В зависимости от координационного окружения атомов металла в используемых комплексах могут быть получены различные варианты координационного окружения металлов в тетраэдрическом гетерометаллическом комплексе. Рассмотрим некоторые примеры таких реакций.

Взаимодействие $[\text{Mo}_2(\mu_2\text{-S})_4\text{Cr}^\#_2]$ ($\text{Cr}^\# = \text{Cr}, \text{Cr}', \text{Cr}^*$) с $[\text{CrCr}(\text{CO})_2]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, двумя эквивалентами CuCl , $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2]$ в органических растворителях приводит к образованию соответствующих гетерометаллических тетраэдрических кластеров $[\text{Mo}_2\text{M}'_2\text{S}_4(\text{Cr}^\#)_2\text{L}_2]$ ($\text{M}' = \text{Cr}, \text{L} = \text{CO}$ [118], $\text{M}' = \text{Co}, \text{L} = \text{CO}$ [119], $\text{M}' = \text{Fe}, \text{L} = \text{NO}$ [80], $\text{M}' = \text{Cu}, \text{L} = \text{Cl}$ [88]). Взаимодействие $[\text{W}_2(\mu_2\text{-S})_4\text{Cr}_2]$ с $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2]$ приводит соответственно к образованию $[\text{W}_2\text{M}'_2\text{S}_4(\text{Cr}^\#)_2\text{L}_2]$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{L} = \text{NO}$, $\text{M}' = \text{Fe}, \text{L} = \text{NO}$ [80]). Взаимодействие $[\text{Mo}_2(\mu_2\text{-S})_2\text{S}_2(\text{dte})_2]$ и $[\text{Mo}_2(\mu_2\text{-S})_2\text{S}_2(\text{edt})_2]^{2-}$, с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ приводит к образованию гетерометаллических тетраэдрических кластеров $[\text{M}_2\text{Co}_2\text{S}_4(\text{dte})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ [120, 121]). Медь-содержащие соединения $[\text{Mo}_2\text{Cu}_2\text{S}_4(\text{edt})_2(\text{PPh}_3)_2]$ получают при взаимодействии и $[\text{Mo}_2(\mu_2\text{-S})_2\text{S}_2(\text{edt})_2]^{2-}$ с $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ в инертной атмосфере [122]. Вольфрамовый гетерокластер $[\text{W}_2\text{Cu}_2\text{S}_4(\text{edt})_2(\text{PPh}_3)_2]$ может быть в результате схожей реакции $[\text{W}_2(\mu_2\text{-S})_2\text{S}_2(\text{edt})_2]^{2-}$ и CuCl_2 в присутствии PPh_3 [122].

Кластеры $\{\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4\}$ могут быть получены при взаимодействии треугольных гомометаллических кластеров $\{\text{M}_3\}$ с источником металла M' (рис. 14). Рассмотрим некоторые примеры таких реакций.

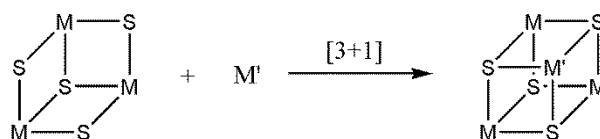


Рис. 14. Схема получения кластеров и $\{\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4\}$ [12].

Кластерные комплексы $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ были получены для переходных металлов $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$. Взаимодействие исходного гомометаллического комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ с металлами в кислой среде приводит к образованию $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ ($\text{M}' = \text{Fe}$ [123], Co [81], Ni [74], Cu [84]). Аналогично могут быть получены селенидные аналоги молибден-никелевого кластера $[\text{Mo}_3\text{NiSe}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ [55] а также триметаллические кластеры $[\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{NiSe}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ ($x = 0-3$) [82]. Рассмотренные кластерные комплексы с ядрами $\{\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4\}$, имеющие четное число КСЭ, кристаллизуются из кислых растворов в виде изолированных кластерных комплексов $([\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}](\text{pts})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}$) (pts –

пара-толуолсульфонат). В случае кластерных комплексов с нечетными КСЭ образуются димерные структуры $[\{Mo_3M'S_4(H_2O)_9\}_2](pts)_8 \cdot nH_2O$ ($M = Co$, КСЭ = 18; $M = Cu$, КСЭ = 20).

Гетерометаллические кластерные комплексы $[M_3M'S_4Cr^{\#}_3L_3]$ $M = Mo, W$ с циклопентадиенильными лигандами получали по реакции $[M_3S_4Cr^{\#}_3]^+$ с $[Cr(CO)_3(CH_3CN)_3]$, $[Ni(cod)_2]$ (cod – 1,5-циклооктадиен) с образованием $[M_3CrS_4Cr_3(CO)_3][pts]$ $M = Mo$ [124], $[M_3NiS_4Cr_3][pts]$ $M = Mo, W$ [50, 76]. Медь-содержащие гетерокластеры $[M_3CuS_4((EtO)_2PS_2)_3(\mu_2-O_2CR)L]$ ($R = CH_3, CF_3, CCl_3$; $L = ДМФА$ – диметилформаид, $ДМСО$ – диметилсульфоксид, py – пиридин, CH_3CN) могут быть получены при взаимодействии $[M_3S_4\{(EtO)_2PS_2\}_3(\mu_2-(EtO)_2PS_2)(H_2O)]$ и CuI в различных органических растворителях в присутствии $RCOOEt$ [125-127]. Взаимодействие $[Mo_3Q_4(dmpe)_3X_3][PF_6]$ и $[W_3S_4X_3(dmpe)_3][PF_6]$ в ТГФ (тетрагидрофуран) с CuX $X =$ галоген или с $[Cu(CH_3CN)_4][PF_6]$ в присутствии $n-Bu_4NX$ соли приводит к получению $[M_3CuQ_4(dmpe)_3X_4][PF_6]$ $Q = S$ $M = Mo, X = Cl$; $M = Mo, W$ $X = Br$ [75] $Q = Se$ $M = Mo, X = Cl$; $M = Mo, W$ $X = Br$ [54].

Кластеры $\{M_6\}$. В литературе известен только один пример синтеза октаэдрического кластера $[Mo_6S_8(PEt_3)_6]$ с применением восстановительной конденсации в растворе из треугольных кластерных прекурсоров $[Mo_3S_4Cl_4(PEt_3)(MeOH)]$ с помощью металлического магния в ТГФ [128]. Примеры получения гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов методом восстановительной конденсации в растворе в литературе не встречаются.

1.4. Реакционная способность гетерометаллических кластерных соединений

Реакции, в которых участвуют гетерометаллические высоковалентные кластерные комплексы, можно условно разделить на три группы. К первой группе относятся реакции с изменением металлостава. Вторая группа включает реакции лигандного замещения, третья группа содержит реакции анионных цианокомплексов с катионами металлов с образованием полимерных структур.

1.4.1. Реакции с изменением металлостава

Кластеры $\{M_3\}$. Различные треугольные кластерные комплексы $[M_3Q_4L_n]$ $M = Mo, W$ $Q = S, Se$ $L = Cr, H_2O$ подвергаются реакции восстановительного присоединения атома металла M' с образованием тетраэдрического кластера $[M_3M'Q_4L_n]$ $M = Mo$ $M' = Ni, Co, Fe,$

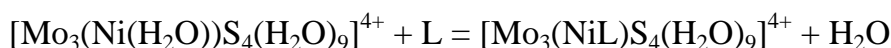
Cr, Cu, Pd, Pt, Ir, Rh, Hg, Mn, W [12, 14, 48, 51]. Подробные примеры описаны в разделе «Методы получения».

Кластеры {M₄}. Известен пример реакции трансметаллирования гетерометаллических кластерных комплексов [M₃M'Q₈L_n], которая позволяет замещать атомы гетерометалла M' на атомы другого металла. Взаимодействие катионного комплекса [Mo₃M'S₄(H₂O)₁₀]⁴⁺ (M' = Fe, Ni) с катионом меди Cu²⁺ приводит к образованию медного кластерного комплекса [Mo₃CuS₄(H₂O)₁₀]⁴⁺ и высвобождению ионов металлов M'²⁺ [129].

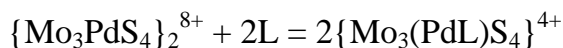
1.4.2. Реакции замещения лигандов

Кластеры {M₃Q₄}. Координированные молекулы воды в комплексах [M₃S₄(H₂O)₉] M = Mo, W легко замещаются на тиоцианаты, карбоксилаты, производные аминов и другие [2]. Было показано, что замещение воды на тиоцианат в смешаннометаллических кластерных комплексах [Mo₂WS₄(H₂O)₉]⁴⁺ и [MoW₂S₄(H₂O)₉]⁴⁺ протекает быстрее на атомах молибдена, чем вольфрама [130].

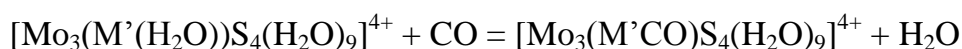
Кластеры {M₄Q₄}. В гетерометаллических аква-комплексах тетраэдрических кластерных комплексов [M₃M'S₄(H₂O)₁₀] апикальные лиганды гетероатома M' легче подвергаются реакциям замещения, чем апикальные лиганды M, что позволяет провести селективное замещение лигандов у одной вершины тетраэдра [129]. Например, координированные к атомам никеля молекулы воды в кластерном комплексе [Mo₃NiS₄(H₂O)₁₀]⁴⁺ замещаются на различные лиганды L (L = Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, CO, водорастворимые производные фосфина) [131], согласно реакции:



Реакция димерного палладиевого кластерного комплекса {Mo₃PdS₄}₂⁸⁺, с различными лигандами L = CO, P(C₆H₄SO₃)₃³⁻, Cl⁻, Br⁻, NCS⁻ приводит к образованию изолированного кластера {Mo₃(PdL)S₄}⁴⁺ [132]:



Также известны процессы замещения молекулы воды, координированной к M' для комплексов [Mo₃M'S₄(H₂O)₁₀]⁴⁺ M' = Co, Ni, Pd при взаимодействии с CO в водных растворах [55]:



Замещение аква-лиганда на хлорид известно и для медного комплекса [Mo₃CuS₄(H₂O)₁₀]⁴⁺ [133].

Кластеры {M₆Q₈}. Замещение апикальных галогенидных лигандов для октаэдрических кластерных комплексов изучено достаточно подробно. Галогенидные апикальные лиганды могут быть замещены с применением нескольких подходов.

Взаимодействие галогенидных кластерных комплексов рения [Re₆Q₈X₆]⁴⁻ и молибдена [Mo₆X₈X₆]ⁿ⁻ с различными солями серебра AgL, приводит к осаждению в процессе реакции нерастворимого галогенида серебра AgX и образованию замещенных комплексов [Re₆Q₈L₆] и [Mo₆X₈L₆] [105, 134-138].

Нагревание галогенидных рениевых кластеров [Re₆Q₈X₆]ⁿ⁻ (Q = S, Se) с органическими лигандами приводит к образованию замещенного кластерного комплекса [Re₆Q₈L₆] [139-146].

Взаимодействие рениевых кластерных полимеров {Re₆Q₈Br₂} Q = S, Se с расплавом цианида или гидроксида щелочного металла приводит к разрушению полимерной структуры и замещению галогенидных лигандов на циано- и гидроксо-группы, соответственно, с образованием [Re₆Q₈L₆]⁴⁻ L = CN [147] OH [148]. Добавление кислот HX X = Cl, Br в присутствии солей CsX к раствору гидроксо-комплекса приводит к обратному замещению апикальных гидроксо-групп на галогенид [148]. А взаимодействие гидроксо-комплекса с раствором цианида калия приводит к образованию смешаннолигандного циан-гидроксо-комплекса [Re₆Se₈(CN)₄(OH)₂]⁴⁻ [149].

Некоторые из рассмотренных примеров реакций применимы и к гетерометаллическим октаэдрическим галогенидным кластерным комплексам. Нагревание [Re₅OsSe₈Cl₆]³⁻ и [Re₄Os₂Se₈Cl₆]²⁻ в смеси NaCN и NaNO₃ приводит к образованию циано-комплексов [Re₅OsSe₈(CN)₆]³⁻ и [Re₄Os₂Se₈(CN)₆]²⁻ [106]. Взаимодействие солей анионов [Re₅OsSe₈Cl₆]³⁻ и [Re₄Os₂Se₈Cl₆]²⁻ с PEt₃ в ДМФА при нагревании приводит к образованию полностью замещенных катионных комплексов [Re₅OsSe₈(PEt₃)₆]³⁺ и [Re₄Os₂Se₈(PEt₃)₆]⁴⁺. В случае [Re₄Os₂Se₈Cl₆]²⁻ был также выделен продукт неполного замещения, нейтральный комплекс *транс,транс*-[Re₄Os₂Se₈(PEt₃)₂Cl₄]. Важно отметить, что данный комплекс является продуктом селективного замещения лигандов на атомах осмия, упорядочение позиций атомов металла в структуре соединения благодаря различию в лигандном окружении атомов рения и осмия позволило также определить, что гетерометаллический металлоостов является *транс*-изомером {Re₄Os₂} [21].

Нагревание полимерного [Mo₅NbI₈I^{a-a}_{6/3}] в водном растворе KCN или KOH в атмосфере аргона приводит к деполимеризации и образованию молекулярных комплексов

$[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{OH})_6]^{3-}$, соответственно. Реакция гидроксо-комплекса с серной кислотой приводит к образованию смешанно-лигандного нейтрального комплекса $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$. Реакция с соляной кислотой приводит к образованию разнолигандного комплекса $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ [23]. Молекулы воды в $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ могут быть полностью замещены на хлорид ионы по реакции $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ с Ph_4PCl в ацетонитриле [24].

1.4.3. Реакции с солями металлов, образование координационных полимеров

Кластерные цианоккомплексы устойчивы в водных и органических растворах и представляют удобные строительные блоки для дизайна новых кластерных соединений. Цианокластеры обладают жесткой топологией расположения цианид-лигандов, высокой устойчивостью к гидролизу и замещению цианидных лигандов. По аналогии с моноядерными цианоккомплексами переходных металлов, цианокластеры могут координироваться к катионам переходных, постпереходных металлов с образованием малорастворимых осадков, содержащих большое число связей $\text{M-CN-M}'$ [150-152]

Исследование взаимодействий октаэдрических цианокластеров различных металлов показало, что в зависимости от условий реакций, зарядов кластерного аниона и катиона металла могут образовываться структуры различной топологии, соединения островного, цепочечного, слоистого или каркасного строения. На рис. 15 б–д изображены структуры координационных полимеров разной размерности, полученные на основе кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ и катионов переходных металлов M^{2+} .

Одинаковое расположение цианид-лигандов, схожие размеры кластерных анионов приводят к тому, что координационные полимеры с различными кластерными анионами могут образовывать структуры одинаковой топологии. Самым многочисленным устойчивым структурным типом среди координационных полимеров на основе октаэдрических цианокластеров являются структуры типа берлинской лазури. Соединения типа берлинской лазури имеют шестисвязный каркас, в котором анион связан с шестью катионами металла через мостиковые цианиды (рис. 15 а,б). Такой структурный тип встречается среди кластерных анионов $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{7-}$ [153], $[\text{Nb}_6\text{Cl}_9\text{O}_3(\text{CN})_6]^{5-}$ [154], $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ [155], $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ [156] $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ [157].

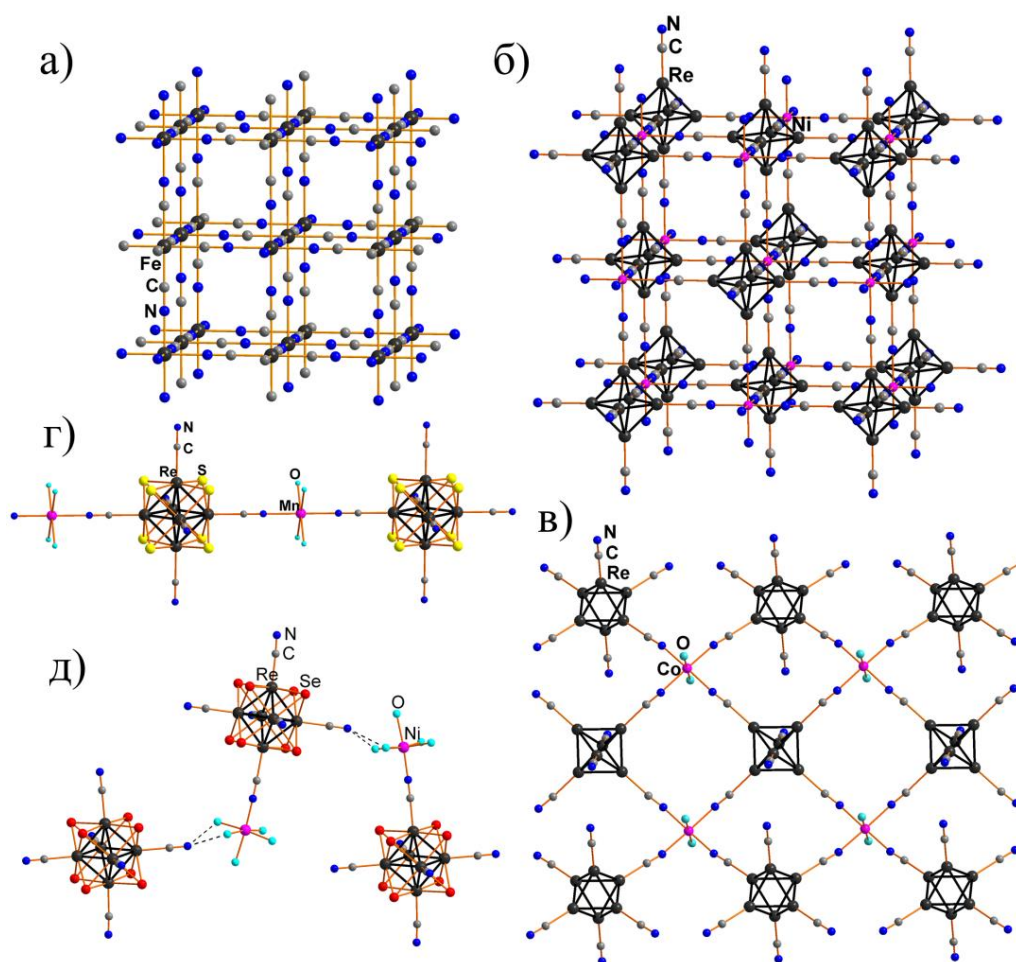


Рис. 15. Структура берлинской лазури [158] (а); фрагменты структур координационных полимеров на основе $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-3-}$ и катионов переходных металлов: каркасная $\text{Ni}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ [156] (б); слоистая $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]_2$ [159] (в); цепочечная $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [160] (г); островная $(\text{nBu}_4\text{N})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [161] (д).

Гетерометаллические кластерные анионы с апикальными цианидными лигандами также могут вступать в реакции с солями переходных и пост-переходных металлов. Например, взаимодействие гетерометаллического аниона $[\text{Re}_5\text{OsSe}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ с катионами никеля приводит к образованию каркасной полимерной структуры $\text{Ni}_3[\text{Re}_5\text{OsSe}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [106], аналогичной $\text{Ni}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ [156].

Реакция кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Re}_5\text{OsSe}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ с комплексом меди $[(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^+$ (Me_6tren – *трис*(2-(диметиламино)этил)амин)) приводит к образованию островных структур $\{\text{Re}_{6-x}\text{Os}_x\text{Se}_8[\text{CNCu}(\text{Me}_6\text{tren})]_6\}^{9+}$ $x = 1, 2$ [106].

Взаимодействие ранее полученного гетерометаллического кластерного аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6]^{6-}$ с аминоккомплексами кадмия и цинка также приводило к образованию структур типа берлинской лазури $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_2\{\text{Cd}[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6]\} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_2\{\text{Zn}[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [162, 163].

1.5. Электронное строение гетерометаллических кластеров $[M_{4-x}M'_xQ_8L_n]$ и $[M_{6-x}M'_xQ_8L_6]$

Особенностью электронного строения кластерных комплексов является то, что атомы кластерного ядра, особенно металлы жестко связаны друг с другом и образуют общую систему молекулярных уровней, которая и определяет свойства кластерного аниона. Замещение атомов металла в металлоостове оказывает значительное влияние на электронное строение комплекса. Ниже будет рассмотрено электронное строение треугольных, тетраэдрических и октаэдрических высококовалентных кластерных комплексов и влияние гетерометаллического замещения на электронную структуру.

1.5.1. Треугольные кластеры $[M_3Q_4L_n]$

Среди треугольных кластерных комплексов наиболее изученными являются кластерные комплексы с ядрами $\{M_3Q_4\}$. Диаграмма молекулярных орбиталей (МО) для гомометаллических треугольных кластеров с ядрами $\{M_3Q_4\}$ $M = Mo, W$ $Q = S, Se$ для геометрии с симметрией C_{3v} приведена на рис. 16.

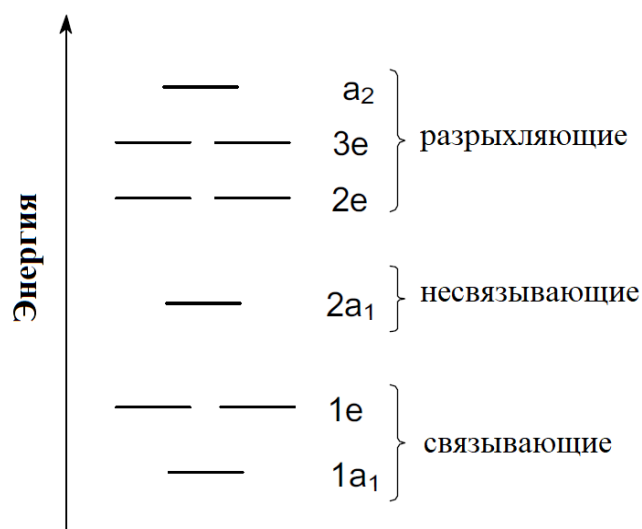


Рис. 16. Качественная диаграмма МО для треугольных кластерных комплексов $[M_3Q_4L_9]$ $M = Mo, W$ $Q = S, Se$ для геометрии с симметрией C_{3v} взято из [164].

Полученная схема состоит из трех связывающих орбиталей, одной несвязывающей и пяти разрыхляющих орбиталей [164]. Наиболее стабильным состоянием для таких кластеров является заполнение трех связывающих орбиталей, что соответствует полной связности металлоостова. Энергетическая щель между орбиталями $1e$ и $2a_1$ не позволяет образовываться кластерным комплексам с КСЭ 7 и 8 [165]. Однако, такие комплексы (и даже с

КСЭ 9) могут быть получены электрохимическим восстановлением кластерного комплекса [13].

Стоит отметить, что гетерометаллические кластерные комплексы $[\text{MoW}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, $[\text{Mo}_2\text{WS}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ и $[\text{MoW}_2\text{S}_4(\text{Hnta})_3]^{2-}$, $[\text{Mo}_2\text{WS}_4(\text{Hnta})_3]^{2-}$ по аналогии с гомометаллическими кластерными комплексами молибдена и вольфрама имеют 6 КСЭ в стабильном состоянии (табл. 2).

1.5.2. Тетраэдрические кластеры $[\text{M}_4\text{Q}_4\text{L}_n]$

Электронное строение гомометаллических тетраэдрических кластерных комплексов $[\text{M}_4\text{Q}_4\text{L}_{12}]$ было подробно изучено в работах Сюзанны Харрис [166]. Атомы металла в тетраэдрических кластерных комплексах с ядрами $\{\text{M}_4\text{Q}_4\}$ имеют одинаковую координацию внутренних халькогенидных лигандов, при этом число апикальных лигандов может быть разным. Для построения качественных диаграмм молекулярных орбиталей используется подход, в котором рассматривают взаимодействие фрагментов металла $[\text{ML}_n]$ (metal fragment orbital approach) с определенной геометрией лигандного окружения. Кластер рассматривается как продукт взаимодействия таких фрагментов. Качественные схемы молекулярных орбиталей для тетраэдрических кластерных комплексов с разными типами лигандного окружения приведены на рис. 17.

Наиболее часто встречающийся тип лигандного окружения $[\text{M}_4\text{Q}_4\text{L}_{12}]$ – где атомы металла имеют октаэдрическое лигандное окружение. Качественная диаграмма молекулярных орбиталей для кластерных комплексов такого типа содержит шесть связывающих, шесть несвязывающих и восемь разрыхляющих молекулярных орбиталей (Рис 17 а). Кластерные комплексы такого типа с полной связностью металлоостова должны иметь 12 КСЭ, увеличение числа КСЭ происходит за счет заполнения несвязывающих молекулярных орбиталей. Несвязывающие орбитали располагаются достаточно высоко и гомометаллических кластерных комплексов такого типа с КСЭ больше, чем 12 обычно не встречается. При уменьшении числа КСЭ ниже 12 кластеры имеют неполное связывание металлоостова и появляется разница между длинами связей металл-металл [166].

Другим типом лигандного окружения, которое также встречается достаточно часто, является $[\text{M}_4\text{Q}_4\text{L}_4]$, где атомы металла имеют тетраэдрическое окружение. Электронное строение таких кластерных комплексов сильно зависит от типа апикальных лигандов. В данном случае рассмотрим строение комплексов, в которых апикальные лиганды имеют π -

акцепторную природу. Качественная схема молекулярных орбиталей для кластерных комплексов такого типа для содержит 8 несвязывающих, 6 связывающих и 6 разрыхляющих орбиталей (рис. 17 б). Заполнение восьми несвязывающих и шести связывающих орбиталей в данном случае необходимо для полной связности металлоостова [166].

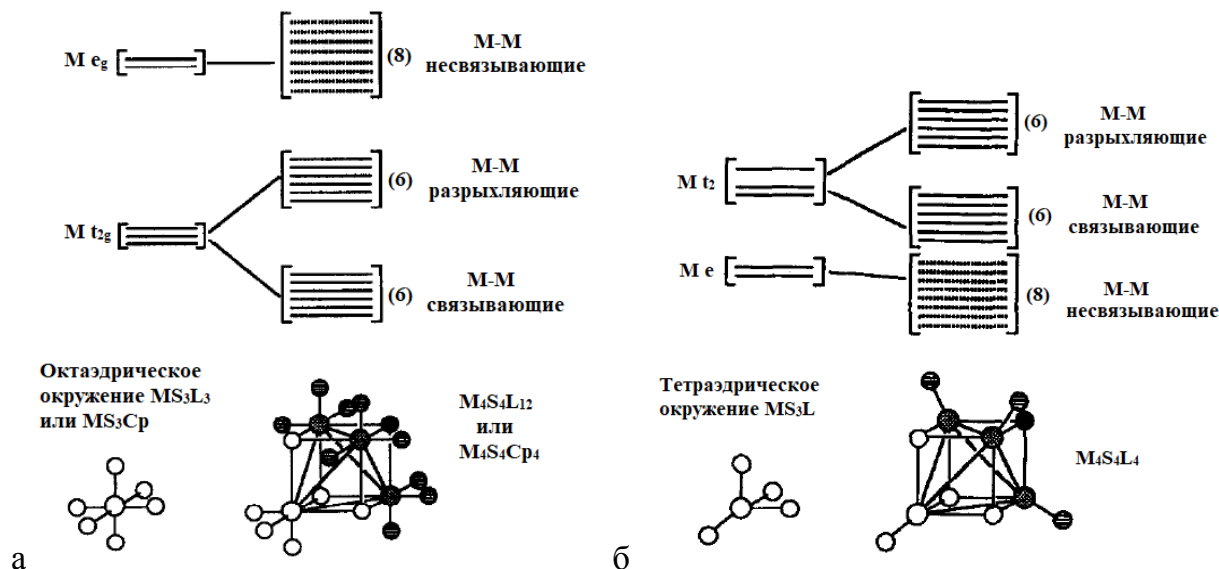


Рис. 17. Качественные диаграммы энергетических уровней: $[M_4Q_4L_{12}]$ (а) и $[M_4Q_4L_4]$ (б) взято из [166].

Случай гетерометаллических тетраэдрических кластерных комплексов является более сложным, так как геометрия лигандного окружения металлов разного сорта может быть разной. Конечные гетерометаллические кластеры рассматриваются как продукты взаимодействия фрагментов $[ML_n]$ и $[M'L'_m]$, где M и M' принадлежат к ряду переходных металлов, L и L' – лиганды, связанные с металлоцентром. Как упоминалось ранее, наиболее типичным случаем являются комплексы $[M_2M'_2Q_4L_6L'_2]$ и $[M_3M'Q_4L_9L']$, где M – имеет октаэдрическое окружение, M' – тетраэдрическое.

Диаграммы молекулярных орбиталей для гетерометаллического кластерного комплекса $[Mo_3NiS_4(H_2O)_9(CO)]^{4+}$ приведены на рис. 18. Выбор металлов M и M' может влиять на относительное расположение друг относительно друга орбиталей исходных фрагментов $[ML_n]$ и $[M'L'_m]$. Что влияет на разницу между **ВЗМО** (высшая занятая молекулярная орбиталь) и **НСМО** (низшая свободная молекулярная орбиталь), а также может оказывать влияние на прочность связи металл-металл [167].

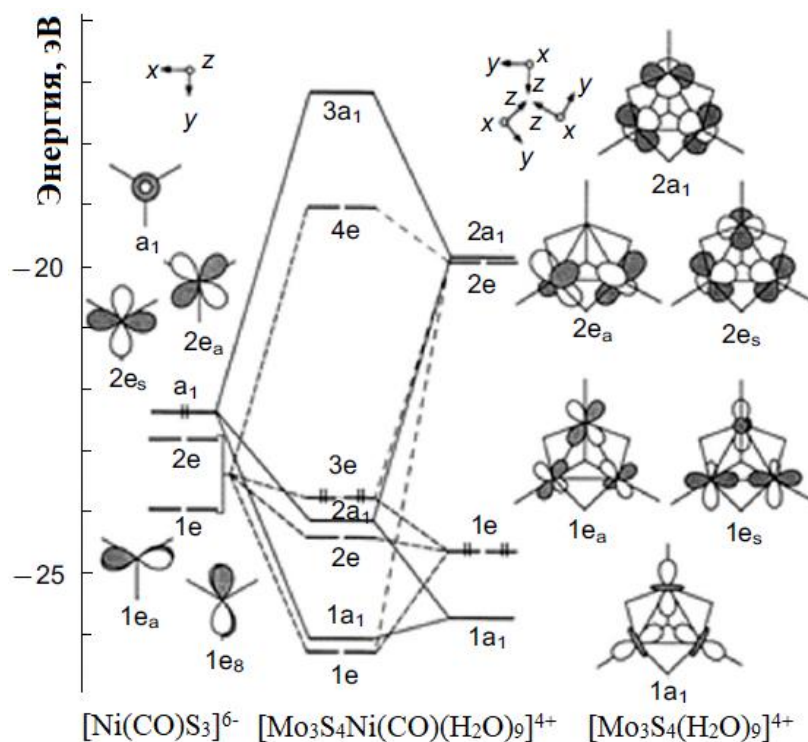


Рис. 18. Диаграмма молекулярных орбиталей для гетерометаллического кластерного комплекса $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_9(\text{CO})]^{4+}$ (16 КСЭ) [167].

Полной связности металлоостова для кластеров $[\text{M}_3\text{M}'\text{Q}_4\text{L}_9\text{L}']$ является наличие 16 КСЭ. Аналогичная комбинация лигандного окружения для $\{\text{M}_2\text{M}'_2\text{S}_4\}$ соответствует 10-ти связующим орбиталям, соответственно 20 КСЭ соответствуют максимальной связности металлоостова. Если же при данном лигандном окружении КСЭ > 20 , тогда металлоостов уже не имеет тетраэдрического строения, некоторые связи М–М разорваны (табл. 5, рис. 7).

1.5.2. Октаэдрические кластеры $[\text{M}_6\text{L}^i_8\text{L}^a_6]$ и $[\text{M}_6\text{L}^i_{12}\text{L}^a_6]$

Качественные схемы молекулярных орбиталей для октаэдрических высоковалентных кластерных комплексов $[\text{M}_6\text{L}^i_8\text{L}^a_6]$ и $[\text{M}_6\text{L}^i_{12}\text{L}^a_6]$ представлены на рис. 19. Конечный кластер рассматривается как продукт взаимодействия фрагментов $[\text{ML}_5]$ имеющих геометрию квадратной призмы симметрии C_{4v} . Полной связности октаэдрического металлоостова $[\text{M}_6\text{L}^i_8\text{L}^a_6]$ соответствует заполнение связующего блока из 12 орбиталей. Это соответствует наличию 24-ех кластерных валентных электронов или 12-ти двухэлектронным связям М–М в октаэдрическом металлоостове $\{\text{M}_6\}$. В кластерах $[\text{M}_6\text{L}^i_{12}\text{L}^a_6]$ для полной связности металлоостова характерно наличие 16 КСЭ.

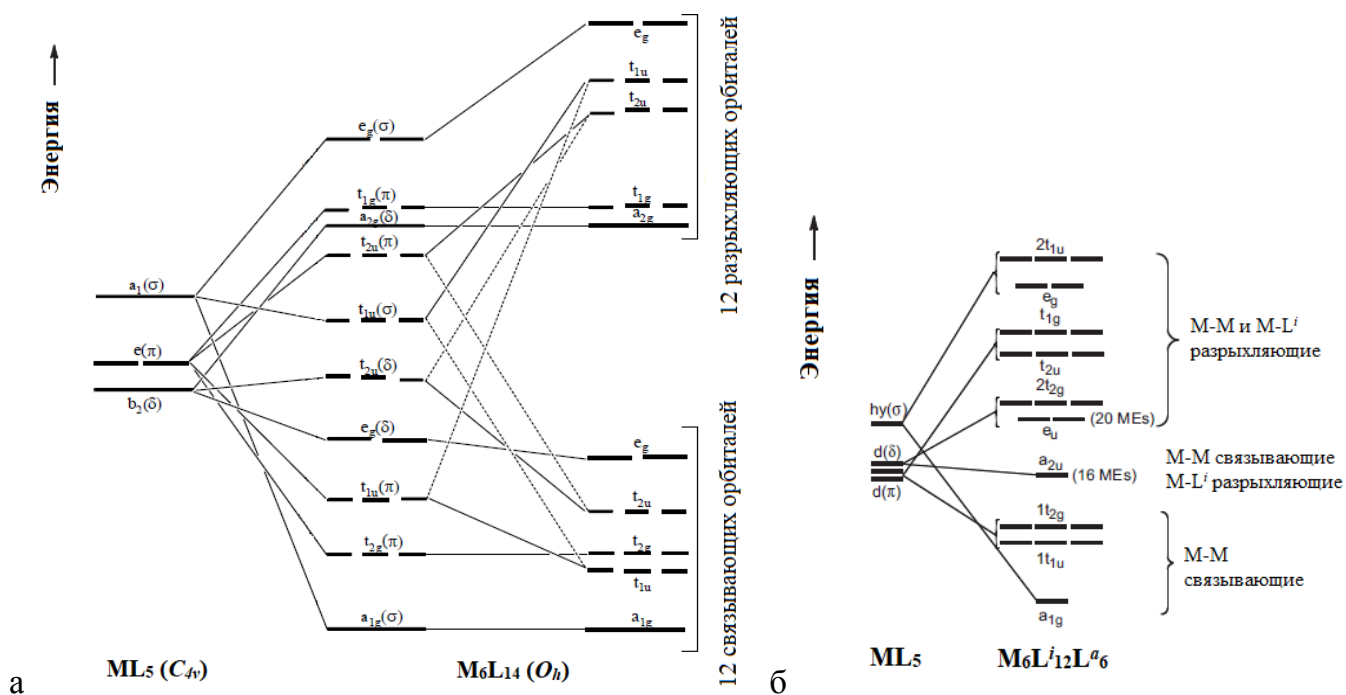


Рис. 19. Качественная схема молекулярных орбиталей для октаэдрических кластерных комплексов: $[M_6L^i_8L^a_6]$ [168] (а) $[M_6L^i_{12}L^a_6]$ [169] (б).

Электронное строение анионов $[Re_{6-x}Os_xSe_8L_6]^{n-}$ $x = 1$, $L = Cl$ [21] $x = 1, 2$ $L = OH$ [22] было изучено методом квантово-химических расчетов в рамках DFT. Исходя из полученных данных авторы заключают, что увеличение числа атомов осмия в ядре приводит к заметному уменьшению разницы в энергии ВЗМО и НСМО уровней, что оказывает влияние на оптические свойства кластерного ядра (рис. 20) [22].

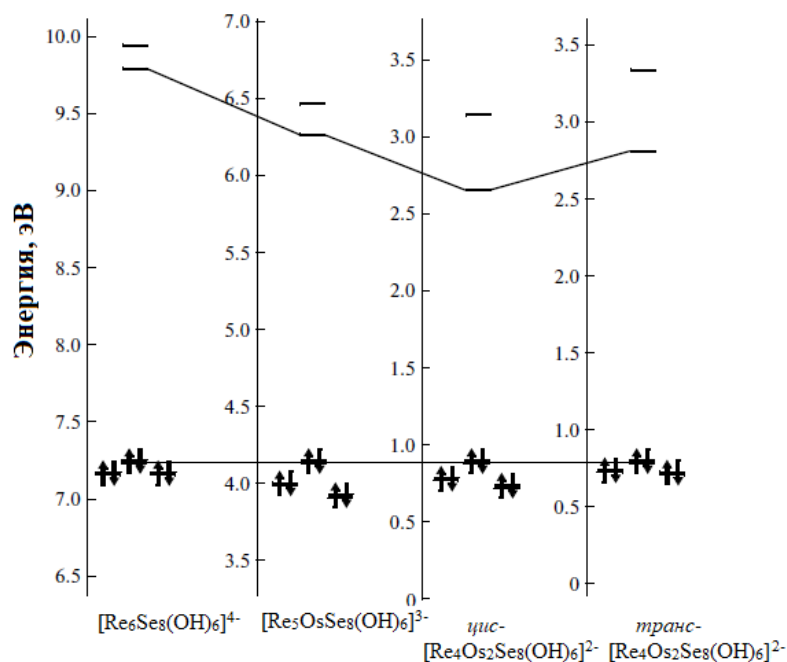


Рис. 20. Диаграммы молекулярных уровней для 24-электронных кластерных анионов $[Re_{6-x}Os_xSe_8(OH)_6]^{x-4}$ [22].

1.6. Окислительно-восстановительные свойства гетерометаллических кластерных соединений.

Влияние гетерометаллического замещения на свойства высоковалентного кластерного комплекса можно наблюдать при сравнении окислительно-восстановительных свойств гетерометаллического кластера и его гомометаллических аналогов.

1.6.1. Треугольные кластеры $[M_3Q_4L_n]$

Окислительно-восстановительные свойства треугольных кластерных комплексов были изучены на примере гетерометаллических молибден-вольфрамовых кластерных комплексов $\{Mo_{3-x}W_xS_4\}$ $x = 1, 2, 3$ методом ЦВА. Гомометаллические треугольные сульфидные кластеры $\{M_3S_4\}$ демонстрируют три обратимых окислительно-восстановительных перехода. При увеличении числа атомов вольфрама в треугольном кластере идет постепенное смещение потенциалов восстановления в более отрицательную область. Данный эффект можно наблюдать в табл. 8. Число переходов при этом не изменяется.

Т а б л и ц а 8

Потенциалы восстановления (E относительно стандартного водородного электрода) для $[Mo_{3-x}W_xS_4(Hnta)_3]^{2+}$ $x = 0-3$ (взято из [14])

Кластерный комплекс	$E_{1/2} / V$		
	I	II	III
$[Mo_3S_4(Hnta)_3]^{2+}$	-0.42	-0.86	-1.17
$[Mo_2WS_4(Hnta)_3]^{2+}$	-0.51	-1.00	-1.44
$[MoW_2S_4(Hnta)_3]^{2+}$	-0.62	-1.18	-1.56
$[W_3S_4(Hnta)_3]^{2+}$	-0.90	-1.19	-1.66

1.6.2. Тетраэдрические кластеры $[M_4Q_4L_n]$

На примере тетраэдрических кластерных комплексов $[Mo_{4-x}M'_xS_4(H_2O)_{12}]^{5+}$ ($x = 0-3$) было показано, что замещение атома молибдена на изоэлектронный атом вольфрама приводит только к уменьшению значений потенциалов окислительно-восстановительных переходов, без изменения их числа (табл. 9).

Потенциалы восстановления (Е относительно стандартного водородного электрода) для $[Mo_xW_{3-x}S_4(H_2O)_{12}]^{5+}$ $x = 0 - 3$ (взято из [14])

Кластерный комплекс	Е/ мВ	
	I	II
$[Mo_4S_4(H_2O)_{12}]^{5+}$	860	210
$[Mo_3WS_4(H_2O)_{12}]^{5+}$	673	6
$[Mo_2W_2S_4(H_2O)_{12}]^{5+}$	422	-248
$[MoW_3S_4(H_2O)_{12}]^{5+}$	258	-395

Более сложный характер имеет влияние неизоваленного замещения на окислительно-восстановительные свойства кластерного комплекса. Множество измеренных методом ЦВА значений окислительно-восстановительных потенциалов для различных сульфидных кластерных комплексов вольфрама и молибдена указывают на то, что потенциалы восстановления могут не только смещаться, но и может изменяться число наблюдаемых переходов [12, 13, 48]. Некоторые примеры значений потенциалов восстановления для гетерометаллических тетраэдрических кластеров, иллюстрирующие данный вывод приведены в табл. 10.

Электрохимические потенциалы (В) для тетраэдрических гетерометаллических кластерных комплексов молибдена и вольфрама $\{M_3M'Q_4\}$ (данные взяты из [13])

Комплекс	Потенциал относительно Ag/AgCl			
	I	II	III	IV
$[Cr'_3Mo_3S_4Ni(PPh_3)]^+$	-1.20	+0.80	+1.40	–
$[Cr'_3W_3S_4Pt(PPh_3)]^+$	-1.40	+0.57	+0.98	–
$[Mo_3FeS_4(H_2O)_{10}]^{4+}$	-0.91	-1.47	-1.72	–
$[Mo_3NiS_4(H_2O)_{10}]^{4+}$	-0.91	-1.48	-1.72	–
$[Mo_3CoS_4Cl(dmpe)_3Cl_3]^+$	-0.10	-0.91	–	–
$[Mo_3CuS_4Cl(dmpe)_3Cl_3]^+$	-0.81	-1.19	–	–
$[Mo_3FeS_4Cl(dmpe)_3Cl_3]^+$	+0.26	+1.06	–	–
$[Mo_3Se_4CoCl(dmpe)_3Cl_3]^+$	-0.15	–	–	–
$[Mo_3CuS_4SCN(H_2O)_3(C_2O_4)_3]^+$	-0.35	–	–	–

1.6.3. Октаэдрические кластеры $[M_6Q_8L_6]$

Окислительно-восстановительные свойства октаэдрических гетерометаллических кластерных комплексов практически не изучены. Единственный пример – исследование кластерных комплексов $[Re_{6-x}Os_xSe_8(PEt_3)_6]$ [21] (рис. 21). Исследование электрохимического поведения комплексов $[Re_6Se_8(PEt_3)_6]$, $[Re_5OsSe_8(PEt_3)_6]$ и $[Re_4Os_2Se_8(PEt_3)_6]$ показало, что неизовалентное гетерометаллическое замещение приводит как к смещению потенциалов окислительно-восстановительных переходов, так и изменению их числа. Значение потенциала восстановления кластеров с 24 КСЭ уменьшается при увеличении числа атомов осмия в кластерном ядре. Это уменьшение потенциала позволило получить первый пример комплекса с 25 КСЭ: $[Re_4Os_2Se_8(CN)_6]^{3-}$ [106].

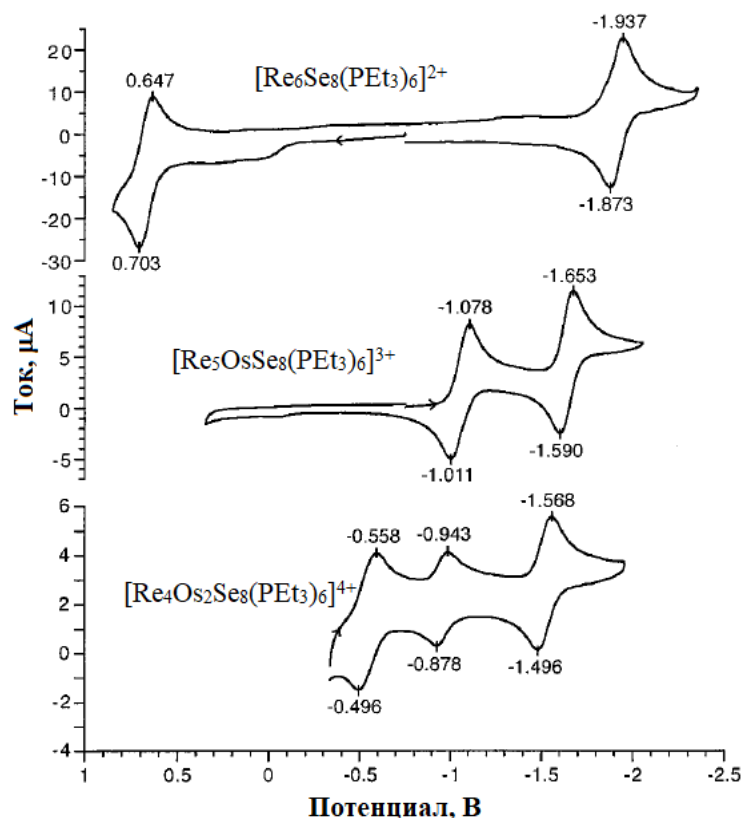


Рис. 21. Вольтамперограммы для кластерных комплексов $[Re_{6-x}Os_xSe_8(PEt_3)_6]^{2+x}$, $x = 0-2$ (взято из [21]).

* * *

Анализ литературных данных показывает, что гетерометаллическое замещение оказывает значительное влияние на электронное строение кластерных комплексов и их свой-

ства. С другой стороны, изучение гетерометаллических кластерных комплексов является более сложной задачей по сравнению с гомометаллическими, так как в условиях синтеза могут образовываться несколько продуктов с разным соотношением металлов. Наиболее изученными из рассмотренных гетерометаллических кластерных комплексов являются тетраэдрические кластерные комплексы. Причиной этого, на наш взгляд, является растворный метод синтеза, который позволяет получать разнолигандные кластерные комплексы, в которых координационное окружение металлов M и M' отличается. Получение же гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов осуществляется методами высокотемпературного синтеза, что приводит к образованию смеси изомеров и кластерных комплексов с разным соотношением металлов и одинаковым лигандным окружением, что затрудняет выделение индивидуальных гетерометаллических кластерных соединений.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные реагенты и материалы, оборудование и методы исследования

Порошки металлов квалификации чда и предварительно были отожжены в токе водорода при температуре 900°C. Селен в гранулах имел чистоту 99.999%, галогениды металлов – 98-99%, цианид калия – 96%, роданид калия – 99%, ацетат кадмия – 99%, кристаллы йода – 99.8%, Bu_4NClO_4 – >99.0%, Ph_4PBr и *n*- Bu_4NBr – 98%, 4-третбутилпиридин – 96% и трифенилфосфин – 99%. Реактивы использовались без дополнительной очистки. Используемые растворители: ацетон, ацетонитрил, дихлорметан, ДМФА, ТГФ, пентан, этанол имели квалификацию чда и использовались без дополнительной очистки.

Растворенный кислород из дистиллированной воды удаляли длительным кипячением в токе аргона. Ультразвуковая обработка была выполнена с использованием УЗ-ванны Сапфир 5.7.

MoSe_2 и ReSe_2 были получены по реакции порошков металлического рения и молибдена с селеном в стехиометрических количествах в вакуумированных и запаянных ампулах, которые нагревали при температурах 600-800°C в течение 48 часов.

Фазовая чистота полученных образцов соединений контролировалась методом рентгенофазового анализа. В случае неустойчивых к выветриванию и терявших кристалличность образцов, анализ порошковых дифрактограмм не проводился.

Рентгеноструктурные исследования¹ проводились с использованием автоматических дифрактометров: Bruker X8 APEX CCD, Agilent Xcalibur CCD AtlasS2, APEX II Bruker AXS и D8Venture Bruker AXS. Во всех случаях использовалось излучение $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) с графитовым монохроматором. Первичные данные, включающие в себя параметры ячейки, индексы Миллера и интенсивности измеренных отражений, обрабатывали с использованием программного обеспечения, поставляемого с дифрактометром, на котором производилась съемка монокристалла. Учет поглощения проводился с помощью программы SADABS [170]. Структуры были решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 , используя программы SHELXL-2014 в анизотропной модели (за исключением атомов водорода) [171]. Вклад разупорядоченных молекул растворителя для структур **19, 21–22** оценивали, используя процедуру SQUEEZE программы PLATON [172]. Ато-

¹ Рентгеноструктурные исследования соединений выполнили Lemoine P. и Dorcet V. (институт химических наук Ренна, Франция, центр дифрактометрии CDIFX); к.х.н. Пирязев Д.А., к.х.н. Самсоненко Д.Г. (ИХХ СО РАН).

мы водорода молекул воды не были локализованы. Атомы водорода органических лигандов были локализованы геометрически. Положения металла в полученных структурах гетерометаллических кластерных комплексах занимались совместно атомами рения и молибдена. Соотношение металлов в позициях уточняли независимо в предположении полной занятости каждой из позиций. Кристаллографические данные и характеристики дифракционных экспериментов приведены в табл. П1–П6 в Приложениях. Межатомные расстояния для полученных структур в сравнении с гомометаллическими аналогами приведены в табл. 11 и 12.

Порошковая дифрактометрия. Порошковые дифрактограммы регистрировали, используя дифрактометры Philips PW1820/1710 и Bruker Advanced D8, с медным монохромным излучением ($\text{Cu K}_{\alpha 1}$ 1,54060 Å). Теоретические дифрактограммы рассчитывали с использованием программы PowderCell 2.4 [173]. Дифрактограммы для соединений **2–4, 6, 15, 16** и **18** приведены на рис. П1–П3 в Приложениях.

Химический анализ. Элементный (C, H, N, S) анализ проводился с помощью анализатора Thermo Electron Microanalyser Flash EA1112 CHNS/O. Соотношение тяжелых элементов в полученных образцах оценивали с помощью энергодисперсионного анализа с использованием электронного микроскопа Hitachi TM-3000 с анализатором Bruker Nano EDS и сканирующего микроскопа JEOL JSM-7100F с EDS анализатором Oxford Instruments AZtecEnergy.

Инфракрасная спектроскопия. ИК-спектры образцов в виде таблеток из KBr регистрировали с использованием спектрометра Bruker Scimitar FTS 2000 в интервале 4000–375 cm^{-1} .

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса². Спектры ЭПР при температуре 77K были зарегистрированы с использованием ЭПР-спектрометра Bruker EMX.

Масс-спектрометрия³. Масс-спектры высокого разрешения с электроспреей ионизацией были получены с использованием масс спектрометров Bruker maXis 4G ESI-q-TOF и Thermo Scientific Q Exactive. Сигналы для отрицательно заряженных ионов были измерены в области 300–3000 m/z (впрыскивание раствора со скоростью 0.18 мл/час, напряжение +2500В, давление распылителя 2 бар, ток сухого газа 6 л/мин, температура газа 200°C. В качестве растворителей были использованы ацетонитрил, дихлорметан.

² ЭПР спектры были зарегистрированы Guizouarn Th. (институт химических наук Ренна).

³ Масс-спектрометрические исследования проводили к.ф.-м.н. Яншолле В.В. (МТЦ СО РАН) и Jehan Ph. (центр CRMPO, Ренн, Франция).

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса⁴. ⁷⁷Se ЯМР спектры растворов полученных соединений были зарегистрированы при комнатной температуре с помощью ЯМР-спектрометра BRUKER Avance III 400 МГц.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов полученных соединений в интервале 200-1100 нм регистрировали на спектрофотометрах Analytik Jena Specord 205, Agilent Carry 60 и Perkin Elmer Lambda 35.

Рентгеновская спектроскопия поглощения⁵. Измерения поглощения рентгеновского излучения для образцов гетерометаллических кластерных комплексов и стандартов проводились при комнатной температуре в режиме пропускания с энергиями излучения для Mo (K-край поглощения, 20 кэВ) для Re (L₃-край поглощения, 10.535 кэВ) на станции источника синхротронного излучения SAMBA синхротронного центра Soleil во Франции [174]. Измерения проводили в режиме непрерывного сканирования падающего и проходящего пучка с помощью ионизационных камер Oxford [175]. В ходе измерения стандартный образец (молибденовая и рениевая фольга) одновременно измерялись с остаточными фотонами второй ионизационной камеры для калибровки энергии.

Рассчитанное количество образца перетирали в ступке, смешивали с целлюлозой и прессовали в таблетку. Обработка сигнала осуществлялась с помощью стандартной процедуры: вычитание фона, нормализация края поглощения, извлечение сигнала EXAFS $\chi(k)$ и его Фурье преобразование, которое предоставляет карту в реальном пространстве распределения расстояний R вокруг поглощающего атома. Пакет программ Demeter использовался для обработки и уточнения данных [176]. Исходные теоретические функции были получены на основе кристаллографических данных о расположении атомов. Заселенности позиций атомов металлов были изменены с целью получить расположения атомов, характерное для определенного изомера металлоостова. Конечные параметры полученные при уточнении экспериментальных данных для соединений **10** и **8** приведены в табл. П7, П8 в Приложениях.

Квантово-химические расчеты⁶. Квантово-химические расчеты для комплексов $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$, $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ и $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ были выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием программ ADF2017 [177-179]. Гео-

⁴ Спектры ЯМР на ядре ⁷⁷Se были зарегистрированы Orione C. (центр CRMPO, Ренн, Франция).

⁵ Спектры EXAFS были зарегистрированы Prestipino C. (институт химических наук Ренна) при участии соискателя в синхротронном центре Soleil, Франция на линии SAMBA.

⁶ Квантово-химические расчеты для гетерометаллических кластерных комплексов были выполнены выполнены к.ф.-м.н. Рыжиковым М.Р. (ИНХ СО РАН).

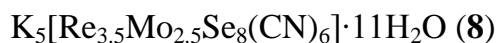
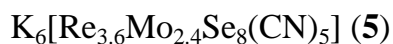
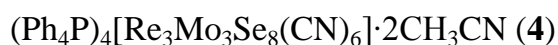
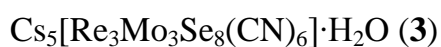
метрические параметры для кластерных анионов были оптимизированы с использованием функционала PW92 + revPBE [180, 181]. При расчетах использовался базис ZORA/TZ2P с учетом релятивистского эффекта нулевого порядка [182, 183]. Эффекты водного окружения были учтены с использованием модели **COSMO** (Conductor like Screening Model – модель экранировки проводникового типа) [184]. Диаграммы МО и типичное строение ВЗМО, ВЗМО-1 и НСМО для кластерных комплексов $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($n = 3 - 5$) и $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($n = 4 - 6$) приведены на рис. П4–П6 в Приложениях.

Циклическая вольтамперометрия⁷. Циклические вольтамперограммы регистрировали с помощью анализаторов Metrohm Computrace 797 VA и Elins P-20X8, используя стандартную трехэлектродную схему (рабочий электрод – стеклоуглеродный, вспомогательный – платиновый, электрод сравнения – хлорсеребряный, 3.5 М КСl). Исследования проводились в растворах с концентрациями $2-3 \times 10^{-3}$ М исследуемого вещества в ДМФА или ацетонитриле. В качестве электролитов использовали 0.1 М раствор Bu_4NClO_4 . Все измерения проводили в атмосфере аргона.

Термогравиметрический анализ⁸. Термогравиметрический анализ образцов проводился с использованием NETZSCH TG 209 F1 Iris в токе гелия (30 мл/мин) со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Спектры диффузного отражения⁹. Для регистрации спектров диффузного отражения твердых образцов использовали спектрометр 3101 PC UV/VIS/NIR.

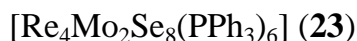
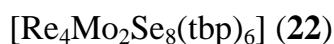
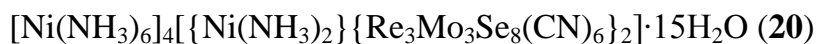
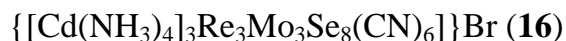
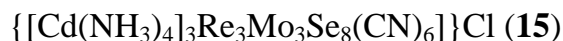
2.2. Список полученных соединений



⁷ Электрохимические измерения были выполнены к.х.н. Гайфулиным Я.М. (ИНХ СО РАН).

⁸ Термогравиметрический анализ был выполнен к.х.н. Плюсниним П.Е. (ИНХ СО РАН).

⁹ Спектры диффузного отражения были зарегистрированы Юшиной И.В. (ИНХ СО РАН).



2.3. Описание методик получения

2.3.1. $\text{K}_6[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_5] \text{ (1)}$

Смесь стехиометрических количеств MoSe_2 (0.900 г, 3.54 ммоль), ReSe_2 (1.220 г, 3.54 ммоль) и избытка KCN (2.032 г, 31.21 ммоль) тщательно измельчали в ступке и помещали в кварцевую ампулу, которую впоследствии вакуумировали и запаивали. Ампулу с реагентами нагревали в муфельной печи до температуры 630°C и выдерживали в течение 14 дней. После медленного охлаждения до комнатной температуры ампулу вскрывали. Полученный расплав, содержащий октаэдрические кристаллы соединения **1**, отмывали от избытка KCN на стеклянном фильтре с помощью дегазированной воды с продувкой аргоном. Примесь непрореагировавших диселенидов рения и молибдена удаляли с помощью ультразвуковой обработки в этаноле и последующей декантацией суспензии. Полученные кристаллы сушили в динамическом вакууме масляного насоса. Выход **1** 1.560 г (72%). Выход продукта **1** может быть улучшен до 90% увеличением времени синтеза до 4 недель. Кристаллы для рентгеноструктурного анализа отбирались непосредственно из реакционной смеси. Соединение **1** чувствительно к воздействию кислорода воздуха и влаги. Перетирание кристаллов и запись дифрактограммы на воздухе приводит к постепенному раз-

рушению образца и изменению дифрактограммы. Дифрактограмма удовлетворительного качества была получена для кристаллов, измельченных и снятых в минеральном масле. Соотношение тяжелых элементов по результатам энерго-дисперсионного анализа для кристаллов **1** составило: К : Мо : Re : Se = 5.9 : 2.9 : 3.1 : 8.4. В расчете на $C_5N_5Se_8K_6Mo_3Re_3$: С 3.26, N 3.80 было найдено: С 3.31, N 3.37%. ИК(KBr): $\nu = 2072, 2093 \text{ см}^{-1}$ ($C\equiv N$).

2.3.2 $K_5[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]\cdot 11H_2O$ (2)

Кристаллы соединения **1** (0.500 г, 0.27 ммоль) помещали в водный раствор KCN (0.050 г, 0.77 ммоль; 10 мл) и интенсивно перемешивали на воздухе при слабом нагревании в течение нескольких часов. Образовавшийся интенсивно окрашенный раствор фильтровали и упаривали в вакууме до объема в 3 мл. Затем к полученному раствору добавляли 3 мл этанола до выпадения осадка **2**. Осадок отделяли центрифугированием, промывали этанолом и сушили на воздухе. Выход **2**: 0.355 г (71%). Кристаллы соединения **2**, подходящие для рентгеноструктурного исследования, были получены с помощью медленной диффузии паров этанола в концентрированный водный раствор соединения **2** (100 мг/мл). Соотношение тяжелых элементов по результатам ЭДА для кристаллов **2** составило: К : Мо : Re : Se = 4.8 : 2.9 : 3.1 : 8.1. В расчете на $C_6N_6K_5Se_8Mo_3Re_3(H_2O)_5$: С 3.75, Н 0.52, N 4.38; было найдено С 3.78, Н 0.54, N 4.02%. ИК(KBr): $\nu = 3570, 1614$ (O–H); 2093 см^{-1} ($C\equiv N$). ЭСП (H_2O): $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 236$ (46970), 550 (1487); 613 нм ($735 \text{ моль}^{-1} \text{ дм}^3 \text{ см}^{-1}$).

2.3.3. $Cs_5[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]\cdot H_2O$ (3)

Соединение **2** (0.500 г, 0.26 ммоль) растворяли в 5 мл воды и добавляли CsCl (0.500 г, 2.97 ммоль). Полученный раствор упаривали до объема около 2 мл и медленно охлаждали. Полученный после охлаждения микрокристаллический порошок фильтровали, промывали спиртом и сушили на воздухе. Выход **3**: 0.513 г (82%). Кристаллы, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены с помощью диффузии водного раствора соединения **2** (15 мг/мл) в более концентрированный раствор CsCl (150 мг/мл) в тонкой трубке с перетяжкой. Соотношение тяжелых элементов по результатам ЭДА для кристаллов **3** составило Cs : Мо : Re : Se = 5.1 : 2.9 : 3.1 : 8.5. В расчете на $C_6N_6Cs_5Se_8Mo_3Re_3(H_2O)_4$: С 3.04, Н 0.34, N 3.54; было найдено: С 2.91, Н 0.32, N 3.38%. ИК (KBr): $\nu = 3432, 1606$ (O–H), 2095 см^{-1} ($C\equiv N$).

2.3.4. $(Ph_4P)_4[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6] \cdot 2CH_3CN$ (4).

100 мг(0.05 ммоль) соединения **2** растворяли в 10 мл воды. Затем к полученному раствору по каплям при перемешивании добавляли водный раствор Ph_4PBr (0.140 г, 0.3ммоль; 15 мл) до выпадения осадка. Полученный осадок отделяли с помощью центрифугирования, промывали водой и растворяли в ацетонитриле. Полученный раствор оставляли на воздухе на несколько часов. Интенсивно окрашенный исходный раствор обесцвечивался, и на стенках и дне стакана образовывались темно-синие кристаллы. После осаждения, маточный раствор декантировали и сушили кристаллы на воздухе. Выход **4**: 116 мг (76%). Соединение **4** на воздухе быстро теряло сольватные молекулы ацетонитрила, что приводило к аморфизации образца. Перетирание кристаллов соединения в минеральном масле позволило замедлить процесс аморфизации и записать дифрактограмму удовлетворительного качества. Соотношение тяжелых элементов по результатам ЭДА для кристаллов **4** составило $Re : Mo : Se : P = 2.8 : 3.2 : 7.7 : 3.8$. В расчете на $C_{106}H_{86}Mo_3N_8P_4Re_3Se_8$: C 41.42, H 2.82, N 3.65; было найдено: C 41.61, H 2.55, N 3.71%. ESI-MS ($-$, CH_3CN/DMF) в расчете на $(Ph_4P)[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{2-}$ 987.55, найдено 987.51(100%); $(Ph_4P)_2[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{2-}$ 1156.12, найдено 1156.07(69%); $(Ph_4P)[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]^{2-}$ 1033.08, найдено 1033.03(15%); $(Ph_4P)[Re_2Mo_4Se_8(CN)_6]^{2-}$ 942.03, найдено 941.98, 10%; $(Ph_4P)_2[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]^{2-}$ 1201.65, найдено 1201.59(9%) $(Ph_4P)_2[Re_2Mo_4Se_8(CN)_6]^{2-}$ 1112.61, найдено 1112.55(7%). ИК (KBr): $\nu = 2091 \text{ см}^{-1}$ ($C \equiv N$); 1436, 1107, 995, 754, 721, 691, 526 (максимумы наиболее интенсивных полос поглощения для Ph_4P^+). ЭСП (ДМФА): $\lambda_{max}(\epsilon) = 567 \text{ нм}$ ($2360 \text{ моль}^{-1} \text{ дм}^3 \text{ см}^{-1}$), 666 (748), 820 (738), 922 (776).

2.3.5. $K_6[Re_{3.6}Mo_{2.4}Se_8(CN)_5]$ (5)

Соединение **5** было получено по методике, описанной для **1** при температуре 800°C . Были взяты навески реагентов: $MoSe_2$ (1.777 г, 7.00 ммоль), $ReSe_2$ (2.409 г, 7.00 ммоль), KCN (4.023 г, 61.92 ммоль). Ампулу с реагентами нагревали в течение 14 дней. После охлаждения ампулу вскрывали и полученный продукт отмывали дегазированной водой. Раствор при промывании приобретал оранжево-красную окраску и содержал соединение **6**. Полученные кристаллы соединения **5** очищали от примеси $MoSe_2$ при помощи ультразвуковой обработки в этаноле. Выход **5**: 2.750 г. По результатам реакции были получены кристаллы **5** изоструктурные соединению **1**. Соотношение тяжелых элементов для кристаллов **5** по результатам ЭДА составило: $K : Mo : Re : Se = 5.9 : 3.6 : 2.4 : 8.4$.

2.3.6. $K_5[Re_5MoSe_8(CN)_6] \cdot 11H_2O$ (6)

Водный раствор из 2.5 упаривали до объема 3 мл и медленно охлаждали, что приводило к образованию мелкокристаллического порошка на стенках стакана. Полученный осадок фильтровали, промывали этанолом и сушили на воздухе. Выход **6**: 700 мг. Данные порошковой дифракции показали, что соединение **6** изоструктурно **2**. Соотношение тяжелых элементов по результатам ЭДА для образца **6** составило: К : Мо : Re : Se 6.3 : 1.0 : 5.0 : 8.1. ИК (KBr): $\nu = 2095 \text{ см}^{-1}$ ($C \equiv N$). ЭСП (H_2O): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 230 \text{ нм}$ ($50840 \text{ моль}^{-1} \text{ дм}^3 \text{ см}^{-1}$), 477 (454).

2.3.7. $(n-Bu_4N)_4[Re_5MoSe_8(CN)_6]$ (7)

80 мг соединения **6** растворяли в воде и добавляли по каплям водный раствор бромида тетрабутиламмония (150 мг в 10 мл). К полученному раствору добавляли по каплям водный раствор 0.1 М HCl до выпадения осадка. После полного обесцвечивания раствора, раствор декантировали, осадок промывали водой, отделяли центрифугированием, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из ацетона. Выход **7** : 75 мг (74%). Кристаллы, подходящие для РСА были получены с помощью диффузии паров пентана в раствор **7** в ацетоне. Соотношение тяжелых элементов по результатам ЭДА для кристаллов **7** составило Re : Mo : Se 4.9 : 1.1 : 7.4. В расчете на $C_{70}H_{144}N_{10}Se_8Mo_1Re_5$: C 30.03 H 5.19 N 5.01 было найдено C 30.01 H 5.11 N 4.95%. ESI-MS: ($-$, CH_2Cl_2): в расчете на $((n-Bu)_4N)_2[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]^{2-}$ 1150.32, найдено 1150.30 (100%); $((n-Bu)_4N)[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]^{2-}$ 1029.16, найдено 1029.16 (65%); $[Re_4Mo_2Se_8(CN)_5]^{3-}$ 605.34, найдено 605.36 (18%). ИК (KBr): $\nu = 2108 \text{ см}^{-1}$ (CN), 2958, 2872, 1629, 1485, 1381, 1150, 883, 739 (наиболее интенсивные полосы поглощения для $(CH_3(CH_2)_3)_4N^+$). ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\max}(\epsilon)$: 232 нм ($48560 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$), 464 (724), 518 (573), 562 (894), 665 (193), 957 (411).

2.3.8. $K_5[Re_{3.6}Mo_{2.4}Se_8(CN)_6] \cdot 11H_2O$ (8)

Соединение **8** было получено из **5** по методике, описанной для **2**. 2.600 г (1.35 ммоль) вещества **5**, KCN (0.300 г, 4.62 ммоль) растворили в 30 мл воды. Раствор упарили до объема 10 мл и добавили 30 мл этанола. Выход **8** 2.460 г (91%). Результаты РФА показали, что соединение **8** изоструктурно **2**. Соотношение тяжелых элементов по результатам ЭДА для образца **8** составило: К : Мо : Re : Se 4.8 : 3.6 : 2.4 : 8.1.

2.3.9. $(Ph_4P)_4[Re_{3.6}Mo_{2.4}Se_8(CN)_6] \cdot 2CH_3CN$ (9)

Соединение **9** было получено аналогично **4**. Соль **8** (135 мг, 0.06 ммоль) растворили в 10 мл воды и добавили водный раствор Ph_4PBr (200 мг, 0.48 ммоль; 15 мл). Выход **9**: 180 мг (89%). Результаты РФА показали, что соединение **9** изоструктурно **4**. Соотношение тяжелых элементов по результатам ЭДА для кристаллов **9** составило: P : Re : Mo : Se 4.3:3.6:2.4:7.7. ESI-MS: CH_2Cl_2 положительная область, m/z для $\{(Ph_4P)_5[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]\}^{1+}$ 3422.6828, найдено 3422.6390 (100%); для $\{(Ph_4P)_5[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]\}^{1+}$ 3331.6288, найдено 3331.5871 (85%); для $\{(Ph_4P)_5[Re_2Mo_4Se_8(CN)_6]\}^{1+}$ 3241.6827, найдено 3241.5378 (<5%). ЭСП (ДМФА): $\lambda_{max}(\epsilon) = 564$ нм ($2300 \text{ моль}^{-1} \text{ дм}^3 \text{ см}^{-1}$), 613 (986), 666 (682), 831 (821), 934 (830).

2.3.10. $(n-Bu_4N)_4[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]$ (10)

Соединение **8** (2.000 г, 0.96 ммоль) растворили в 20 мл воды. К полученному раствору по каплям при перемешивании добавили водный раствор $n-Bu_4NBr$ (1.750 г, 5.45 ммоль; 10 мл). При перемешивании реакционной смеси течение часа происходит выпадение осадка **10**, сопровождающееся повышением pH раствора. Полученный осадок отделяли фильтрованием, промывали водой, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход **10**: 1.206 г (93%). Кристаллы, подходящие для РСА были получены с помощью диффузии паров ТГФ в ацетонитрильный раствор **10**. Соотношение тяжелых элементов по результатам ЭДА для кристаллов **10** составило Re : Mo : Se 3.9 : 2.1 : 8.3. В расчете на $C_{70}H_{144}N_{10}Se_8Mo_2Re_4$: C 31.20 H 5.39 N 5.20 было найдено C 30.86 H 5.41 N 5.03%. ESI-MS: ($-$, CH_2Cl_2): в расчете на $((n-Bu)_4N)_2[Re_4Mo_2Se_8(CN)_5]^{2-}$ 1104.80, найдено 1104.79 (100%); $((n-Bu)_4N)[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]^{2-}$ 983.65, найдено 983.64 (52%); $((n-Bu)_4N)_1[Re_4Mo_2Se_8(CN)_5]^{2-}$ 970.65, найдено 970.64 (48%); $\{((n-Bu)_4N)_3[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6](CH_3CO)\}^{2-}$ 1247.45, найдено 1247.42 (30%); $\{((n-Bu)_4N)_3[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]N\}^{2-}$ 1232.94, найдено 1232.91 (20%). ^{77}Se ЯМР [D6]ацетон, δ : 14 м.д, 297, 322, 495. ИК (KBr): $\nu = 2106 \text{ см}^{-1}$ (CN), 2962, 2871, 1627, 1481, 1381, 1151, 883 (наиболее интенсивные полосы поглощения для $(CH_3(CH_2)_3)_4N^+$). ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{max}(\epsilon)$: 237 нм ($45960 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$), 531 (1223), 562 (1856), 821 (780), 913 (759).

2.3.11. $K_4[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]$ (11)

1 г (0.37 ммоль) соединения **10** растворили в 30 мл ацетонитрила и добавили по каплям раствор $KSCN$ в ацетонитриле (500 мг, 2.57 ммоль; 20 мл). Выпавший осадок отделили декантированием, промыли несколько раз ацетонитрилом и сушили на воздухе. Выход **11**

650 мг (93%). Полученный образец оказался рентгеноаморфным. Соотношение тяжелых элементов по результатам ЭДА для **11** составило: К : Re : Mo : Se 3.7:3.8:2.2:8.2. ЭСП (H₂O) $\lambda_{\max}(\epsilon)$: 236 (40394 M⁻¹cm⁻¹), 524 нм (994 M⁻¹cm⁻¹), 564 (1587), 641 (473), 790 (666), 914 (624).

2.3.12. *K₅[Re₃Mo₃Se₈(CN)₆] \cdot 11H₂O (12)*

Водный раствор из 2.11 экстрагировали CH₂Cl₂. Органический слой отделяли с помощью делительной воронки и упаривали. Продукт растворяли в ацетонитриле и при перемешивании по каплям добавляли ацетонитрильный раствор KSCN (300 мг, 3.1 ммоль; 20 мл), что вызывало немедленное выпадение осадка. Полученный осадок отделяли центрифугированием, промывали ацетонитрилом, а затем сушили на воздухе. Выход 950 мг (97%). По данным РФА соединение **12** изоструктурно **2**. Соотношение тяжелых элементов по результатам ЭДА для **12** составило: К : Re : Mo : Se 5.3 : 3.0 : 3.0 : 8.2. ⁷⁷Se ЯМР [D₂]вода, δ : 172 м.д., 365. ЭСП 238 нм, 548, 611, 785.

2.3.13. *(n-Bu₄N)₄[Re₃Mo₃Se₈(CN)₆] (13) и (n-Bu₄N)₄[Re₃Mo₃Se₈(CN)₆] \cdot 3H₂O (13 \cdot 3H₂O)*

80 мг (0.04 ммоль) соединения **12** растворяли в воде и добавляли водный раствор *n*-Bu₄NBr (170 мг, 0.53 ммоль; 5 мл). Затем проводили экстракцию полученного продукта в растворе в CH₂Cl₂. Окрашенный органический слой отделяли с помощью делительной воронки. Полученный раствор имел яркую винную окраску. К полученному раствору добавляли по каплям небольшое количество раствора йода в CH₂Cl₂ до изменения окраски раствора на темно-синюю. Процесс контролировали с помощью тонкослойной хроматографии. После полного изменения окраски раствора, растворитель упаривали до образования синего кристаллического порошка. Полученный порошок промывали водой, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из ацетона. Выход 45 мг (43%). Кристаллы, подходящие для РСА, были получены с помощью диффузии паров пентана в раствор соединения **13** в ацетоне. Было обнаружено два типа кристаллов: **13** и **13 \cdot 3H₂O**, содержащее сольватные молекулы воды Соединение **13** изоструктурно соединениям **10** и **7**. РФА порошка **13** показал наличие двух фаз, соответствующих полученным из данных РСА. При перекристаллизации высушенного порошка образуется однофазный образец **13**. Соотношение тяжелых элементов для кристаллов **13** Re : Mo : Se 3.0 : 3.0 : 7.4. В расчете на C₇₀H₁₄₄N₁₀Se₈Mo₃Re₃ C 32.28 H 5.57 N 5.38 было найдено C 31.75 H 5.46 N 5.24. ESI-MS: (–, CH₂Cl₂) в расчете на {((*n*-Bu)₄N)₂[Re₃Mo₃Se₈(CN)₆]}²⁻ 1059.27 найдено 1059.26 (100%); {((*n*-

$(\text{Bu})_4\text{N}][\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{2-}$ 938.11 найдено 938.13 (86%); $\{((n\text{-Bu})_4\text{N})_3[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_5]\}^{1-}$ 2362.83 найдено 2362.80 (30%); $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_5]^{3-}$ 544.66 найдено 544.65 (29%). ИК (KBr): $\nu = 2106 \text{ cm}^{-1}$ (CN), 2961, 2874, 1632, 1483, 1381, 1151, 883 (наиболее интенсивные полосы поглощения для $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_4\text{N}^+$). ЭСП (CH_3CN) $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$: 244 нм ($33960 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 563 (1904), 608 (1329), 663 (757), 903 (592).

2.3.14. $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{Cd}(\text{NH}_3)_4)_3[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (14)

Кристаллы соединения **14** были получены наслаиванием водно-аммиачного раствора (12%, 2 мл) ацетата кадмия (8 мг, 0.034 ммоль) на водно-аммиачный раствор (6%, 2 мл) соединения **2** (8 мг, 0.004 ммоль) в тонкой трубке с перетяжкой. Стержневидные кристаллы соединения **14** образовывались на стенках трубки в течение нескольких дней. Кристаллы для РСА отбирали непосредственно из реакционной смеси. Полученные кристаллы оказались неустойчивы на воздухе и выветривались. Регистрация дифрактограммы была невозможна ввиду аморфизации образца. Соотношение тяжелых элементов по результатам ЭДА для кристаллов **14** составило Cd : Re : Mo : Se, 2.6 : 3.1 : 2.9 : 7.5. ИК (KBr): $\nu = \nu(\text{N-H}) 3532 \text{ cm}^{-1}$, 3329, 3246 $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) 2083$; $\delta_d(\text{NH}_3) 1732, 1591, 1466$; $\delta_s(\text{NH}_3) 1200$; $\rho_r(\text{NH}_3) 582$; $\nu(\text{M-N}) 390$.

2.3.15. $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}X$ ($X = \text{Cl}$ (15), $X = \text{Br}$ (16), $X = \text{I}$ (17) и

$\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})]\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}$ (18)

$\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{Cl}$ (**15**). Водно-аммиачный раствор (25%, 4 мл) ацетата кадмия (25 мг, 0.108 ммоль) смешивали с водным раствором соединения **2** (80 мг, 0.039 ммоль) и KCl (120 мг, 1.624 ммоль) в 7 мл воды. Затем раствор оставляли на воздухе на несколько часов, при этом выпадает мелкокристаллический осадок **15**. Раствор над осадком декантировали, осадок промывали водой, спиртом и сушили на воздухе. Выход **15**: 43 мг (50%). Монокристаллы соединения **15** были получены наслаиванием двух растворов в тонкой трубке с перетяжкой, аналогично методике синтеза соединения **14**, вместо ацетата кадмия использовали хлорид кадмия (6 мг, 0.033 ммоль). В течение нескольких дней на стенках трубки образовывались два типа кристаллов: стержневидные кристаллы соединения **14** и призматические кристаллы соединения **15**. Кристаллы призматической формы для РСА отбирали непосредственно из реакционной смеси. Соотношение тяжелых элементов по результатам ЭДА для кристаллов **15** составило Cd : Re : Mo : Se : Cl, 3.1 : 3.2 : 2.8 : 8.3 :

0.9. ИК (KBr): $\nu = \nu(\text{N-H})$ 3555 cm^{-1} , 3435, 3331, 3254, 3152; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2083; $\delta_{\text{d}}(\text{NH}_3)$ 1639, 1585; $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$ 1190, 1150; $\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$ 579; $\nu(\text{M-N})$ 384.

$\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{Br}$ (**16**). Соединение **16** было получено аналогично **15**. Вместо KCl использовали KBr (120 мг, 1.018 ммоль). Выход **16**: 63 мг (72%). Кристаллы соединения **16** были получены аналогично кристаллам **15**, вместо хлорида кадмия использовали водно-аммиачный раствор (12%, 2 мл) ацетата кадмия (8 мг, 0.035 ммоль) и KBr (20 мг, 0.169 ммоль). Призматические кристаллы образовывались на стенках трубки в течение нескольких суток. Соотношение тяжелых элементов по результатам ЭДА для кристаллов **16** составило Cd : Re : Mo : Se : Br, 3.3 : 2.8 : 3.2 : 8.5 : 1.0. ИК (KBr): $\nu = \nu(\text{N-H})$ 3560 cm^{-1} , 3427, 3331, 3146; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2083; $\delta_{\text{d}}(\text{NH}_3)$ 1585; $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$ 1186, 1146; $\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$ 577; $\nu(\text{M-N})$ 386.

$\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{I}$ (**17**). Соединения **17** было получено аналогично **15**, вместо хлорида калия использовался иодид калия (150 мг, 0.904 ммоль). Выход **17**: 68 мг (76%). Кристаллы соединения **17** были получены аналогично **15**, вместо раствора хлорида кадмия использовали водно-аммиачный раствор (12%, 2 мл) ацетата кадмия (8 мг, 0.035 ммоль) и KI (18 мг, 0.109 ммоль). Призматические кристаллы соединения **17** вырастали на стенках трубки в течение нескольких дней. Пр. гр. *R-3*, $a = 15.3596(14)$ Å, $c = 15.3897(13)$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 3144.3(6)$ Å³, $Z = 3$. Соотношение тяжелых элементов по результатам ЭДА для кристаллов **17** составило Cd : Re : Mo : Se : I, 2.7 : 3.2 : 2.8 : 8.3 : 0.8. ИК (KBr): $\nu = \nu(\text{N-H})$ 3570 cm^{-1} , 3335, 3250, 3148; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2087; $\delta_{\text{d}}(\text{NH}_3)$ 1584; $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$ 1180, 1148; $\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$ 571; $\nu(\text{M-N})$ 384.

$\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})]\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}$ (**18**). Соединение **18** было получено аналогично **15**, вместо хлорида калия использовался роданид калия (100 мг, 1.032 ммоль). Выход **18**: 68 мг (76%). Кристаллы соединения **18** были получены аналогично кристаллам **15**, вместо раствора хлорида кадмия использовали водно-аммиачный раствор (12%, 2 мл) ацетата кадмия (8 мг, 0.035 ммоль) и KSCN (11 мг, 0.109 ммоль). Призматические кристаллы соединения **18** вырастали на стенках трубки в течение нескольких дней. Соотношение тяжелых элементов по результатам ЭДА для кристаллов **18** составило Cd : Re : Mo : Se : S, 3.3 : 3.1 : 2.9 : 8.6 : 1.1. ИК (KBr): $\nu = \nu(\text{N-H})$ 3570 cm^{-1} , 3341, 3256; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2091; $\delta_{\text{d}}(\text{NH}_3)$ 1585; $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$ 1193; $\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$ 582; $\nu(\text{M-N})$ 386.

2.3.16. $[M(NH_3)_6]_4[\{M(NH_3)_2\} \{Re_3Mo_3Se_8(CN)_6\}_2] \cdot 15H_2O$ $M = Co$ (**19**), Ni (**20**)

$[Co(NH_3)_6]_4[\{Co(NH_3)_2\} \{Re_3Mo_3Se_8(CN)_6\}_2] \cdot 15H_2O$ (**19**). 2 мл водно-аммиачного раствора содержащего 7.0 мг $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.03 ммоль) с концентрацией аммиака 12 массовых % (масс.%) наслаивали на 2 мл водно-аммиачного раствора соединения **2** (12.0 мг, 0.006 ммоль) (6 масс. % аммиака) в тонкой стеклянной трубке с перетяжкой. Трубку плотно закрывали и оставляли на неделю при комнатной температуре. В течение этого времени на стенках трубки выросли кристаллы соединения **19**. Кристаллы для рентгеноструктурных исследований отбирали из маточного раствора непосредственно перед съемкой. Соотношение тяжелых элементов по результатам энергодисперсионного анализа для соединения **19** составило $Co : Re : Mo : Se$ 2.6 : 3.1 : 2.9 : 8.3. Регистрация дифрактограммы была невозможна ввиду аморфизации образца.

$[Ni(NH_3)_6]_4[\{Ni(NH_3)_2\} \{Re_3Mo_3Se_8(CN)_6\}_2] \cdot 15H_2O$ (**20**). Соединение **20** с никелем было получено аналогично **19**, с использованием водно-аммиачного раствора содержащего 8.0 мг $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.03 ммоль). Кристаллы для рентгеноструктурных исследований отбирали из маточного раствора непосредственно перед съемкой. Соотношение тяжелых элементов по результатам энергодисперсионного анализа для соединения **20** составило $Ni : Re : Mo : Se$ 2.7 : 3.1 : 2.9 : 8.2. Регистрация дифрактограммы была невозможна ввиду аморфизации образца.

2.3.17. $[Re_3Mo_3Se_8(tbp)_6]$ (**21**) и $[Re_4Mo_2Se_8(tbp)_6]$ (**22**)

$[Re_3Mo_3Se_8(tbp)_6]$ (**21**). Сольвотермальная реакция соединения **2** (60 мг, 0.030 ммоль) и 4-третбутилпиридина (300 μ л, 2.222 ммоль) в 2 мл смеси воды и ацетонитрила (1:3 по объему) при температуре 160°C в течении 96 часов приводило к образованию темных стержневидных кристаллов. Кристаллы промывали на стеклянном фильтре водой и ацетонитрилом и сушили на воздухе. Выход **21**: 40 мг (59%). Регистрация дифрактограммы была невозможна ввиду аморфизации образца. Соотношение тяжелых элементов по результатам ЭДА для кристаллов **21** составило $Re : Mo : Se : S$ 3.1 : 2.9 : 8.3. В расчете на $C_{54}H_{78}Mo_3N_6Re_3Se_8$ C 28.33 H 3.43 N 3.67 было найдено C 27.17 H 3.43 N 3.56. ИК (KBr): $\nu = [py]$ 3068 cm^{-1} 3037, 1611, 1494, 1274, 1200 1226m 1067, 1019, 847, 825, 748, 725 [t-Bu] 2962, 2901, 2868, 1413, 1365, 567.

$[Re_4Mo_2Se_8(tbp)_6]$ (**22**). Соединение **22** было получено аналогично **21**, в качестве кластерсодержащего реагента в данном случае использовали соединение **11** (63 мг, 0.033

ммоль). Выход **22**: 38 мг (50%). Регистрация дифрактограммы была невозможна ввиду аморфизации образца. Соотношение тяжелых элементов по результатам ЭДА для кристаллов **22** составило Re :Mo : Se 3.8 : 2.2 : 7.9. В расчете на $C_{54}H_{78}Mo_2N_6Re_4Se_8$ C 27.25 H 3.30 N 3.53 было найдено C 26.93 H 2.92 N 3.61. ИК (KBr): $\nu = [\nu]$ 3069 cm^{-1} 3040, 1612, 1493, 1274, 1226, 1200, 1068, 1021, 845, 826, 749, 723 [t-Bu] 2962, 2902, 2867, 1413, 1365, 1328, 568.

2.3.18. $[Re_4Mo_2Se_8(PPh_3)_6]$ (**23**)

$[Re_4Mo_2Se_8(PPh_3)_6]$ (**23**). 63 мг (0.033 ммоль) соединения **11** растворяли в 2 мл воды, затем добавляли раствор PPh_3 (120 мг, 0.458 ммоль) в 3 мл ДМФА. Полученную смесь нагревали в стальном реакторе при температуре 160°C в течение 4 дней и охлаждали с печью. Полученные кристаллы соединения **23** отмывали водой, ДМФА и спиртом, сушили на воздухе. Выход **23**: 40 мг (35%). Регистрация дифрактограммы была невозможна ввиду аморфизации образца. Соотношение тяжелых элементов по результатам ЭДА для кристаллов **23** составило Re :Mo : Se: P 3.8 : 2.2 : 7.5 : 6.0. В расчете на $C_{108}H_{90}P_6Se_8Mo_2Re_4$ C 41.28 H 2.89 было найдено C 40.94 H 2.83. ИК (KBr): $\nu = [PPh_3]$ 3048 cm^{-1} , 1479, 1431, 1088, 847, 741, 700, 519.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Описание строения полученных соединений

3.1.1. $K_6[Re_3Mo_3Se_8(CN)_5]$ (1) и $K_6[Re_{3,6}Mo_{2,4}Se_8(CN)_5]$ (5)

Соединения **1** и **5** являются изоструктурными. Рассмотрим их строение на примере соединения **1**. Соединение **1** кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственной группе $I4/m$. Независимый фрагмент структуры содержит две позиции атомов металла M1 и M2, одновременно занимаемые атомами рения и молибдена, атом селена, два атома калия, атом углерода и азота, относящиеся к апикальной цианидной группе, а также позицию C1/N1 мостикового цианида. Позиция M1, один из атомов калия и атомы цианида апикального фрагмента располагаются в частной позиции на плоскости симметрии m с координатами $(x, y, 0)$. Позиция металла M2 и C1/N1 мостикового цианида располагаются на оси симметрии 4-го порядка с координатами $(0, 0, z)$. Второй атом калия располагается в позиции с симметрией -4 , с координатами $(0, 1/2, 1/4)$. Атом селена располагается в общей позиции. Из кристаллографических данных оба атома мостикового цианида эквивалентны и связаны элементом симметрии (плоскостью зеркального отражения m). Позиция C1/N1 независимого фрагмента была уточнена с равной заселенностью (0.5/0.5) атомами углерода и азота. Заселенности позиций M1 и M2 уточнялись независимо, суммарная заселенность каждой позиции принималась равной единице. При свободном уточнении заселенностей были выявлены некоторые различия в соотношениях рения и молибдена в указанных позициях. Позиция M2, находящаяся непосредственно на оси симметрии содержит больше молибдена (0.7 Mo), чем базальная позиция M1 (0.4 Mo).

Кластерное ядро $\{Re_3Mo_3Se_8\}$ имеет типичное строение, характерное для октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов $\{M_6Q_8\}$. Атомы молибдена и рения разупорядочены по общим позициям и составляют октаэдрический металлоостов $\{Re_3Mo_3\}$. Атомы селена координируются по μ_3 типу к каждой грани октаэдра. Кластерные ядра соединяются в линейные цепочки через мостиковые цианидные лиганды, связывающие два атома металла (M2) разных кластерных ядер. Базальные атомы металла (M1) дополнительно координированы апикальными цианидными лигандами. Строение полимерных цепочек $[Re_3Mo_3Se_8(\mu-CN)_{2/2}(CN)_4]_{\infty}^{6-}$ и упаковка цепочек в объемную структуру приведены на рис.

22. Полимерные цепочки укладываются вдоль направления $00l$ структуры в вершинах и по центру грани АВ, позиции ионов калия располагаются в полостях между цепочками.

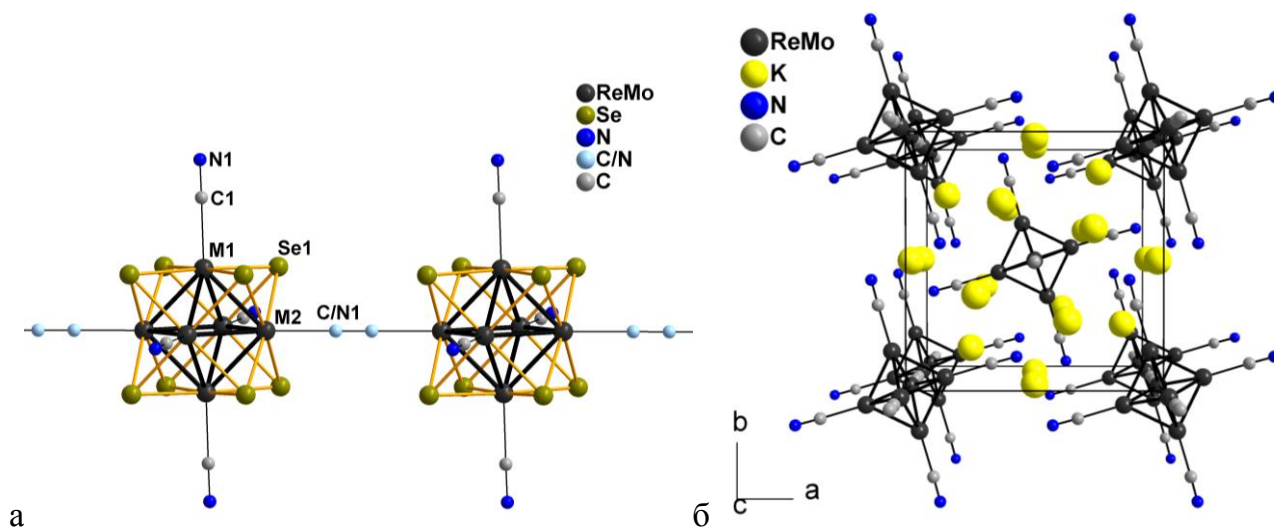


Рис. 22. Структура соединения **1**: строение полимерной цепочки $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\mu\text{-CN})_{2/2}(\text{CN})_4]_{\infty}^{6-}$ (а) упаковка цепочек в объемную структуру, атомы селена не показаны (б).

Октаэдрический металлоостов $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\}$ в структуре **1** слабо искажен с удлинением по тетрагональному типу (рис. 23.). Объемная диагональ между апикальными позициями M2 вытянута вдоль оси симметрии структуры. Искажение понижает идеальную точечную симметрию октаэдра O_h до D_{4h} . Искраженный октаэдр содержит два типа длин связей: более длинные связи M1–M2 между апикальными (M2) и базальными (M1) атомами металла ($2.6755(7) \text{ \AA}$) и более короткие связи M1–M1 между базальными атомами ($2.6518(7) \text{ \AA}$). Средние длины связей M–M, M–Se и M–C для соединения **1** приведены в табл. 11. Средние длины связей металл-металл находятся между известными длинами для цианидных гомометаллических аналогов $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ [147] и $\text{K}_6[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_5]$ [110] (2.633 и 2.703 \AA , соответственно). Расстояния M–Se и M–C следуют аналогичной закономерности. Расстояния C–N в структурах гомо- и гетерометаллических цианокластеров практически идентичны.

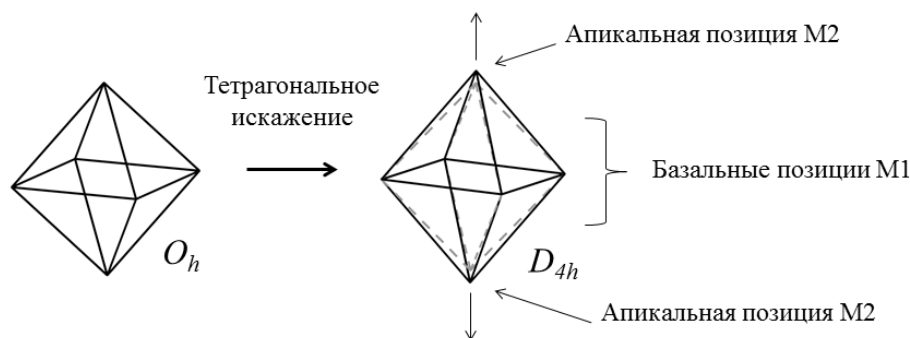


Рис. 23. Тип искажения металлоостова в структуре **1**.

Параметры элементарной ячейки структур **1** и **5** отличаются слабо (табл. П1 и П2 в Приложениях). Положения металла М1 и М2 в структуре **5** содержат больше рения по сравнению со структурой **1** (доля рения в позициях – 0.70 и 0.35, соответственно). Соединение **5** содержит в своем составе больше атомов рения, и средние длины связей М–М в структуре **5** несколько ниже, чем наблюдаемые в структуре **1** (табл. 11).

3.1.2. $K_5[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6] \cdot 11H_2O$ (**2**)

Соединение **2** кристаллизуется в кубической сингонии, пространственной группе *Fm-3m*. Независимая часть кластерного аниона высокосимметричной структуры **2** содержит одну позицию металла М1, атом селена, углерода и азота. Также независимая часть структуры содержит атомы калия, располагающиеся в двух независимых позициях, и атомы кислорода сольватных молекул воды в трех независимых позициях. Все атомы располагаются в частных позициях на элементах симметрии. Уточнение заселенности позиции М1 атомами рения и молибдена составило (0.5/0.5). Аналогичным образом были установлены заселенности позиций калия и сольватных молекул воды. Одна позиция калия имеет полную заселенность, вторая частично заселена (0.1667). Две позиции кислорода сольватных молекул воды имели заселенность 0.5, третья оказалась заселена полностью.

Благодаря высокой симметрии, металлоостов в структуре **2** представляет собой идеальный октаэдр. Полученная структура **2** содержит изолированные кластерные анионы $[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{5-}$ не связанные в полимерную структуру ковалентными взаимодействиями. Цианидные лиганды имеют апикальную координацию к каждому атому металла. Кластерные анионы упаковываются в объемную структуру с помощью ионных взаимодействий между атомом азота цианидного лиганда и катионами калия. Структура **2** построена аналогично структуре берлинской лазури, и имеет схожее строение с солью молибденового кластерного комплекса $K_7[Mo_6Se_8(CN)_6] \cdot 8(H_2O)$ [111]. Катион калия и цианидные лиганды кластера в структуре **2** имеют ионный контакт с расстоянием $K \cdots N(C)$ 2.684 Å. В полостях структуры расположены позиции с частичной занятостью остальных ионов калия и сольватных молекул воды. Общее строение кластерного аниона $[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{5-}$ и упаковка структуры $K_5[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6] \cdot 11H_2O$ показана на рис. 24. Расстояния М–М, М–Se, М–С в структуре **2** несколько меньше, чем полученные для структуры **1** (табл. 11), что связано с уменьшением числа кластерных скелетных электронов.

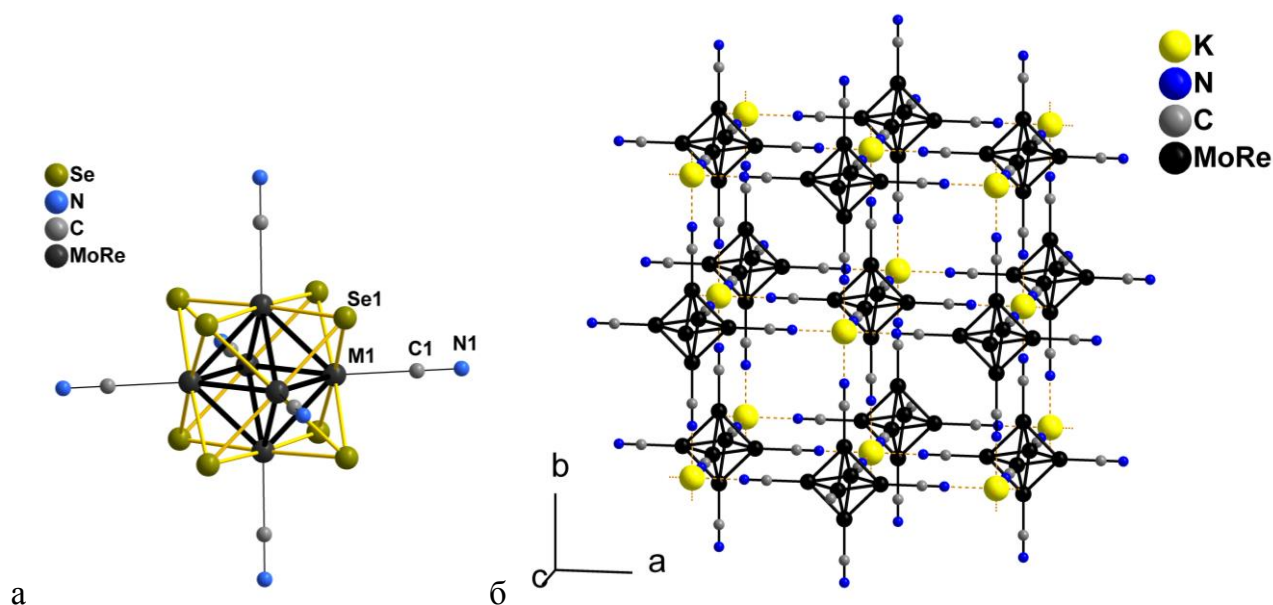


Рис. 24. Структура $K_5[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6] \cdot 11H_2O$: строение аниона $[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{5-}$ (а) упаковка структуры, атомы селена, разупорядоченные позиции калия и сольватные молекулы воды не показаны (б).

3.1.3. $Cs_5[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6] \cdot H_2O$ (3)

Соединение **3** кристаллизуется в тригональной сингонии, пространственной группе $P-3c1$. Независимая часть кластерного аниона содержит одну позицию металла M1, занятую рением и молибденом, два атома селена, один атом углерода и азота. Также независимая часть включает атомы цезия разупорядоченные по пяти независимым позициям и атом кислорода, располагающийся в одной частично занятой позиции. Один из атомов селена, атом цезия Cs1 и атом кислорода располагаются в частных позициях на осях симметрии третьего порядка с координатами $(0, 0, z)$, $(1/3, -1/3, z)$ и $(1/3, 2/3, z)$. Остальные атомы располагаются в общих позициях. Заселенности позиции металла M1 были уточнены как 0.5/0.5 (Mo/Re).

Структура **3** содержит кластерные анионы $[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{5-}$, строение которых аналогично рассмотренному выше. Кластерные анионы и катионы цезия образуют объемную упаковку благодаря слабым ионным взаимодействиям атомов селена и атомов азота цианидных групп кластера с катионами цезия. Полученная структура содержит слои $\{Cs_3[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]\}^{2-\infty}$ (атомы цезия располагаются в частной позиции с полной заселенностью), строение которых изображено на рис. 25. Расстояния между катионами цезия и атомами селена, азота кластерного аниона в слое составляют 3.81 и 3.38 Å соответственно. Между слоями располагаются оставшиеся катионы цезия, разупорядоченные по четырем независимым позициям и сольватные молекулы воды.

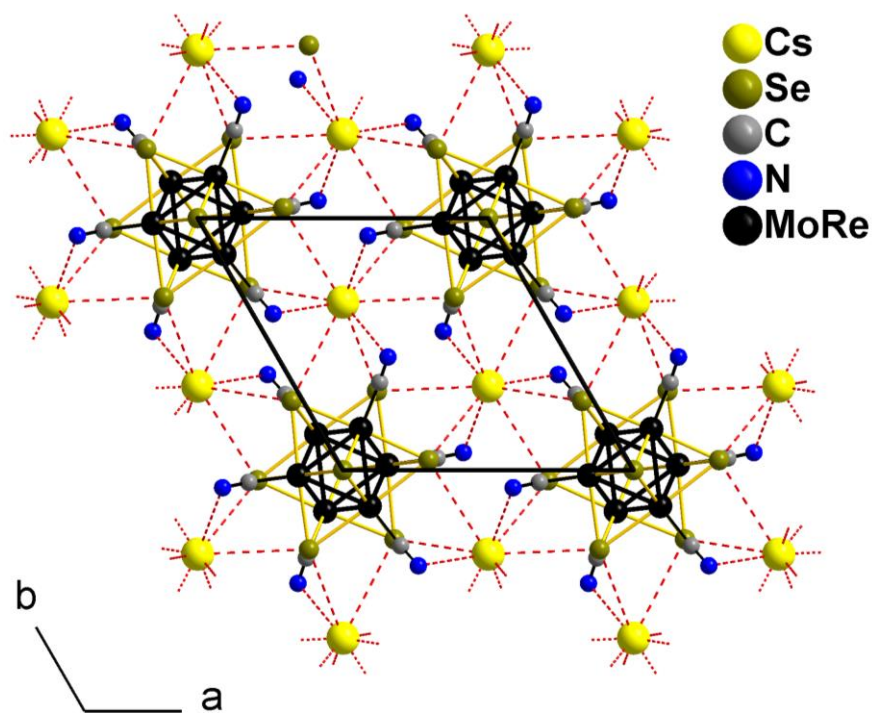


Рис. 25. Строение слоя фрагмента $\{\text{Cs}_3[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]\}^{2-\infty}$ структуры 3.

3.1.4. $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (4)

Полученное соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственной группе $P-1$. Независимая часть структуры кластерного аниона содержит три позиции металла M1, M2, M3, занятых одновременно атомами молибдена и рения, четыре атома селена, три атома углерода и три атома азота цианидных групп. Независимая часть также содержит два независимых тетрафенилфосфониевых катиона и сольватную молекулу ацетонитрила. Все атомы располагаются в общих позициях. Отношение Re/Mo в позициях M1–M3 были уточнены независимо. Полученные заселенности позиций были близки к 0,5/0,5 и были зафиксированы на этих значениях. Атомы водорода фенильных групп были уточнены в геометрически рассчитанных позициях. Упаковка структуры 4 содержит катионы тетрафенилфосфония Ph_4P^+ и кластерные анионы $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ в небольших полостях между которыми располагаются сольватные молекулы ацетонитрила. Кластерные анионы располагаются в центре элементарной ячейки (рис. 26). Средние расстояния M–M, M–Se, M–C близки к полученным для структур 2 и 3 (табл. 11).

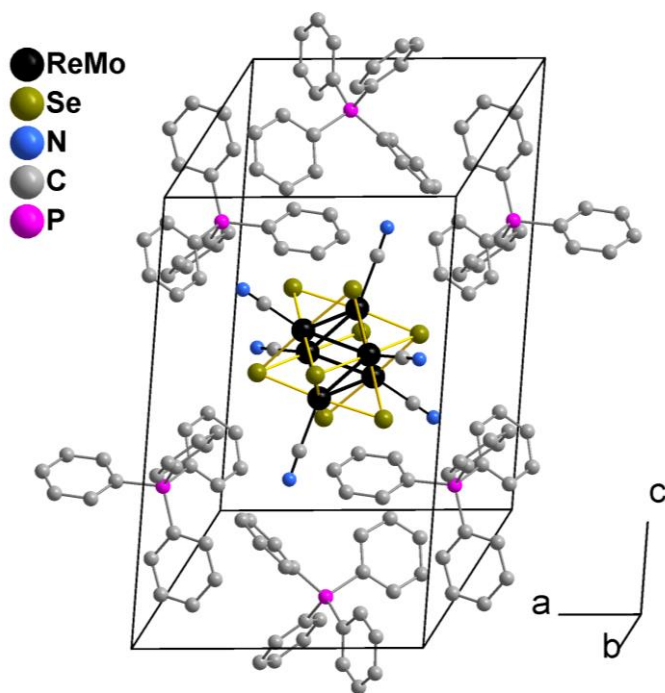


Рис. 26. Упаковка структуры $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, сольватные молекулы CH_3CN не показаны.

3.1.5. $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot x = 1$ (7), 2 (10), 3 (13)

Тетрабутиламмонийные соли **7**, **10** и **13** имеют аналогичное строение. Рассмотрим строение данных соединений на примере соединения **10**. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственной группе *Pbca*. Независимая часть кластерного аниона структуры содержит 3 позиции металла М1–М3, 4 атома селена, 3 атома углерода и азота цианидных групп. Катионная часть структуры содержит два кристаллографически независимых катиона тетрабутиламмония. Все атомы располагаются в общих позициях. В результате уточнения соотношение рения и молибдена в позициях М1–М3 составило: 0.727/0.273, 0.683/0.317, 0.59/0.41 для позиций М1, М2, М3 соответственно. Общее соотношение рения/молибдена в полученной структуре составляет 4/2 и хорошо согласуется с результатами ЭДА.

Кластерные анионы $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ имеют геометрию, аналогичную рассмотренной выше. Анионы располагаются в вершинах и центрах граней элементарной ячейки. В полостях между анионами располагаются катионы тетрабутиламмония. Полученная структура не содержит полостей с сольватными молекулами растворителя. На рис. 27 показано строение элементарной ячейки **10**.

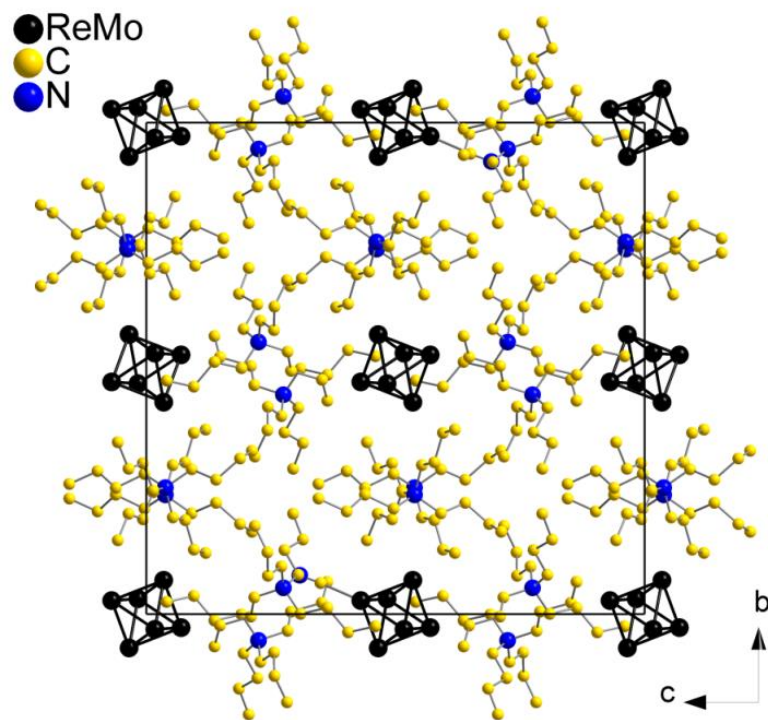


Рис. 27. Строение элементарной ячейки **10**, атомы водорода бутильных групп, атомы селена и цианидные лиганды кластера не показаны.

Соединения **7** и **13** изоструктурны рассмотренной выше соли **10**. Параметры элементарной ячейки при изменении состава металлоостова для соединений изменяются слабо (табл. П2, П3.). Соотношение рения/молибдена в позициях М1-М3 при независимом уточнении для структуры **7** составило 0.854/0.146, 0.859/0.141, 0.806/0.194. Суммарное соотношение Re/Mo в структуре **7** – 5/1, что хорошо согласуется с данными элементного анализа. Соотношение металлов для структуры **13** составило 0.546/0.454, 0.555/0.445, 0.413/0.587, что приводит к суммарному соотношению металлов 3/3, что согласуется с данными ЭДА.

Средние длины связей М-М увеличиваются при увеличении содержания молибдена в кластерном ядре соединения. Наиболее короткие связи наблюдаются для соединения **7** (2.640 Å), а наиболее длинные связи наблюдаются в структуре **13** (2.656 Å). Длины связей М-Se ведут себя схожим образом. Расстояния М-С для полученных структур практически не отличаются. Расстояния М-М, М-Se, М-С для структуры **13** близки к аналогичным расстояниям для структуры **4**, которая преимущественно содержит кластерный анион $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$.

Межатомные расстояния М-М и М-L для структур **7**, **10** и **13** приведены в табл. 11. Полученные расстояния располагаются между известными значениями для селенидных цианокластеров рения и молибдена $\text{K}_6[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_5]$, $\text{K}_7[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Me}_4\text{N})_4\text{K}_2[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$

$10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Me}_4\text{N})_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.33\text{H}_2\text{O}$ (табл. 11). Межатомные расстояния для соединений с ядром $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$ ниже, чем полученные для соединений на основе ядра $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$ (табл. 11), что, вероятно, связано с меньшим размером сульфидного кластера.

3.1.6. $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (13·3H₂O)

Соединение **13·3H₂O** кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственной группе *P21/c*. Независимая часть структуры содержит три позиции металла М1 – М3, четыре атома селена и по три атома углерода и азота цианидных групп, а также два катиона тетрабутиламмония и две позиции атомов кислорода. Все атомы располагаются в общих позициях. Соотношение атомов рения и молибдена, полученное в результате уточнения, согласуются с результатами элементного анализа для кристаллов **13·3H₂O**. Сольватные молекулы воды располагаются в полостях между катионами тетрабутиламмония и кластерными анионами. Межатомные расстояния в кластерном анионе структуры близки к полученным для структуры **13** (табл. 11).

3.1.8. $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (14)

Соединение **14** кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственной группе *P-1*. Независимая часть элементарной ячейки содержит два кластерных аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ и 6 атомов кадмия Cd1–Cd6. Атомы, принадлежащие кластерным анионам, находятся в общих позициях. Атомы рения и молибдена разупорядочены по общим позициям. Суммарная заселенность всех позиций металла приводит к соотношению Re-Mo в кластерном ядре 1/1. Независимая часть структуры изображена на рис. 28. Атомы кадмия Cd1, Cd3 располагаются в частной позиции с симметрией -1 . Остальные атомы кадмия находятся в общих позициях. Кластерные комплексы в полученной структуре **14** связываются в полимерные цепочки с помощью мостиковых групп $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Упрощенное строение полимерной цепочки изображено на рис. 29. Атомы кадмия, участвующие в мостиковом связывании, имеют октаэдрическое окружение $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4(\text{NC})_2]$. Окружение атомов Cd2 и Cd3 представляет собой октаэдр *транс*- $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4(\text{NC})_2]$, а Cd1 – *цис*- $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4(\text{NC})_2]$.

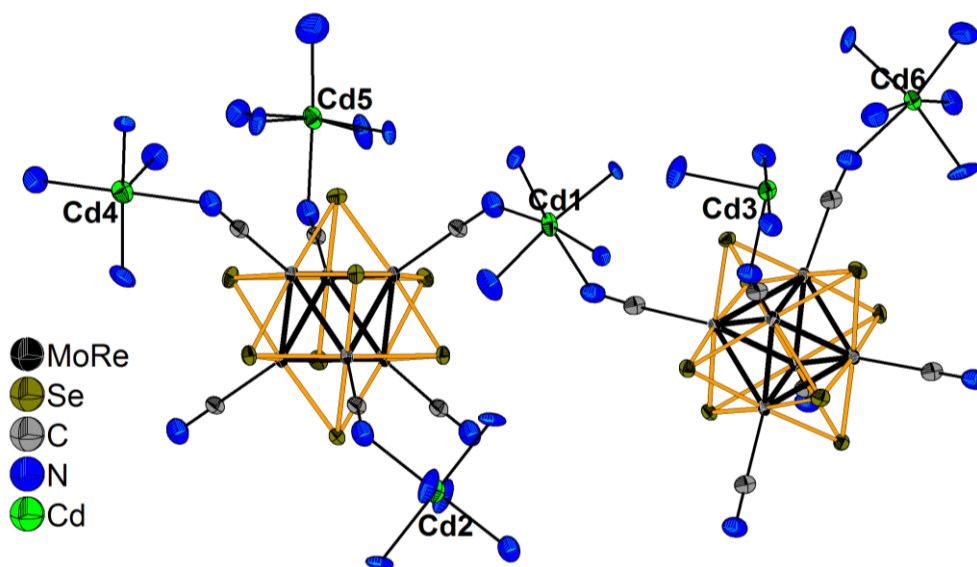


Рис. 28. Строение независимого фрагмента структуры **14** в модели тепловых эллипсоидов, эллипсоиды приведены с вероятностью 50%.

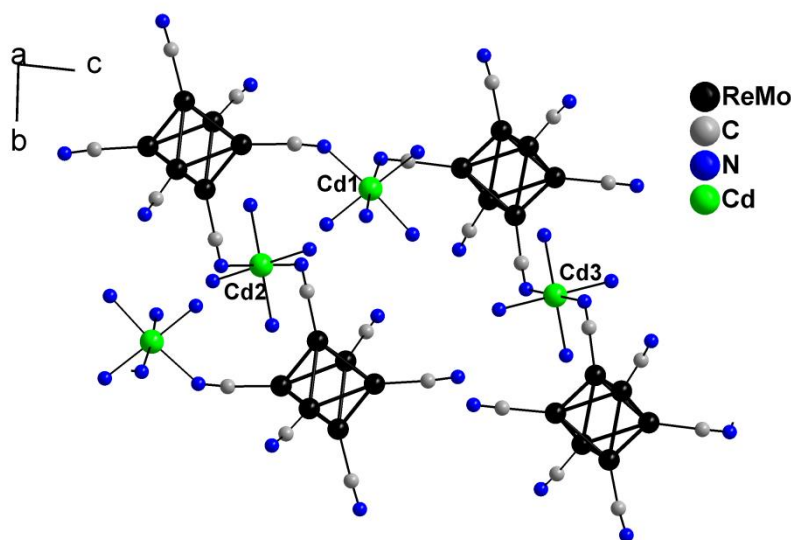


Рис. 29. Фрагмент полимерной цепочки **14**. Атомы водорода, селена и терминальные группы $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ не показаны.

3.1.9. $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}X$ ($X = \text{Cl}$ (**15**), Br (**16**), I (**17**)) и $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})]\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}$ (**18**)

Соединения **15** – **17** являются изоструктурными. Рассмотрим строение полученных соединений на примере соединения **15**. Соединение кристаллизуется в тригональной сингонии, пространственной группе $R\bar{3}$. Независимая часть структуры содержит два атома металла M1 и M2, два атома селена, атом углерода и азота цианидной группы, атом кадмия, два атома азота аминогрупп и атом хлора. Атом хлора располагается

в частной позиции с симметрией $\bar{3}$. Атомы Se1 и Cd1 также располагаются в частных позициях с симметрией $3..$ и $\bar{1}$, соответственно. Остальные атомы располагаются в общих позициях. Атомы молибдена и рения занимают общие позиции, заселенности позиций уточнены в приближении полной занятости позиций. Соотношение рения и молибдена в полученной структуре 1/1.

Соединение **15** имеет каркасное строение. Полимерный каркас образован кластерными анионами и группами $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Кластерный анион выступает в роли шестисвязного узла каркаса. Катионы кадмия связывают два атома азота цианогрупп кластера и формируют ребра каркаса. Координационное окружение ионов кадмия – октаэдрическое *транс*- $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4(\text{NC})_2]$, цианогруппы располагаются под углом 180° . Координационное окружение анионов и катионов в полимерной структуре изображено на рис. 30.

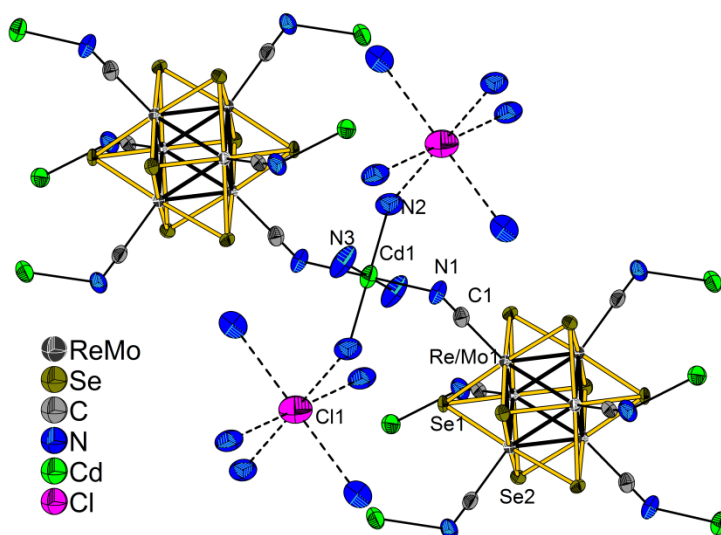


Рис. 30. Координационное окружение катионов и анионов в структуре **15** в модели тепловых эллипсоидов. Эллипсоиды приведены с 75% вероятностью.

$\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})]\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}$ (**18**). Соединение **18** также кристаллизуется в тригональной сингонии, пространственной группе $R\bar{3}$ и имеет аналогичное каркасное строение. Независимая часть структуры содержит два атома металла M1 и M2, два атома селена, атом углерода и азота цианидной группы, атом кадмия, две позиции атомов азота амминогрупп, а также атом серы и позиции атомов углерода и азота роданид-аниона. Основное отличие структуры **18** от структур **15–17**, рассмотренных выше, наблюдается в координационном окружении ионов кадмия и расположении атомов углерода и азота роданид-аниона. Атом серы роданид-аниона располагается в частной по-

зиции с симметрией -3 , аналогично атому хлора в структуре соединения **15**. Атом углерода и атом азота роданид-аниона разупорядочены по шести общим позициям каждый, располагающимся по октаэдру вокруг атома серы на расстоянии 1.64 \AA и 2.773 \AA , соответственно. Занятость каждой позиции – 0.167 . Атом серы окружен пятью атомами азота аминогрупп, разупорядоченных по шести общим позициям с частичной занятостью (0.833), расположенных по октаэдру вокруг атома серы на расстоянии 3.493 \AA (рис. 31 а). Лигандное окружение атома кадмия приведено на рис. 31 б.

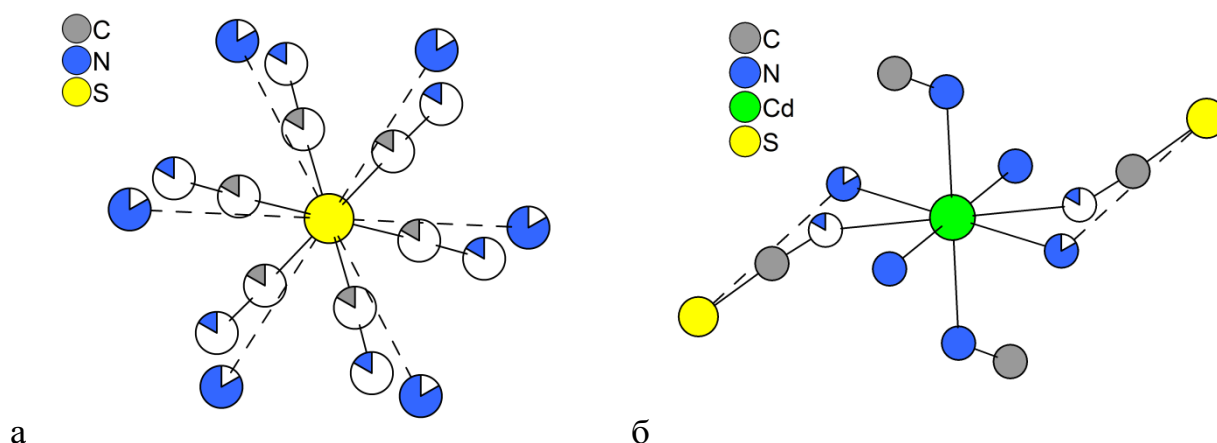


Рис. 31. Координационное окружение атомов в структуре **18**: окружение атомов серы (а) и кадмия (б), закрашенная часть атома соответствует заселенности позиции.

Межатомные расстояния Cd–N для структур **14–18** превышают полученные ранее значения для координационного полимера $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_2\{\text{Cd}[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6]\} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ на основе сульфидного кластера (табл. 12), что, вероятно, связано с меньшим размером сульфидного кластерного аниона.

3.1.7. $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]_4[\{\text{M}(\text{NH}_3)_2\}\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ $\text{M} = \text{Co}$ (19), Ni (20)

Соединения **19** и **20** являются изоструктурными. Рассмотрим строение полученных соединений на примере соединения **19**. Данное соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственной группе $P-1$. Независимая часть ячейки содержит шесть позиций металла M1 – M6, восемь атомов селена Se1–Se8, шесть атомов углерода и азота цианогрупп, принадлежащие двум кристаллографически независимым кластерным анионам. Атомы M1–M3, Se1–Se4, C1–C3 и N1–N3 принадлежат одному кластерному аниону, M4–M6, Se5–Se8, C4–C6, N4–N6 – второму кластерному аниону, соответственно. Атомы, принадлежащие кластерным анионам, располагаются в общих позициях. Геометрические цен-

тры анионов совпадают с центрами инверсии с координатами (0 0 0) и (0.5 0.5 0). Кластерные анионы располагаются в вершинах и по центру грани C элементарной ячейки. Катионная часть представлена пятью независимыми позициями кобальта: Co1–Co5. Атомы кобальта расположены в частных позициях с симметрией -1.

Соединение **19** имеет слоистую структуру. Слои образованы кластерными анионами и катионами кобальта. Атом Co1 координирует четыре атома азота цианогрупп кластера, которые расположены в плоскости под углом в 45° друг относительно друга (рис. 32 а). Координационное окружение атома Co1 представляет собой октаэдр *транс*-[Co(NH₃)₂(NC)₄]²⁻ (рис. 32 г). Атомы кобальта Co2 – Co5 находятся в октаэдрическом окружении атомов аммиака и образуют изолированные катионные комплексы [Co(NH₃)₆]²⁺ (рис. 32 в). Эти комплексы располагаются внутри ячеек слоя и в межслоевом пространстве, компенсируя избыточный отрицательный заряд полимерного слоя (рис. 32 а,б). Межатомные расстояния для полученных структур приведены в табл. 11 и 12.

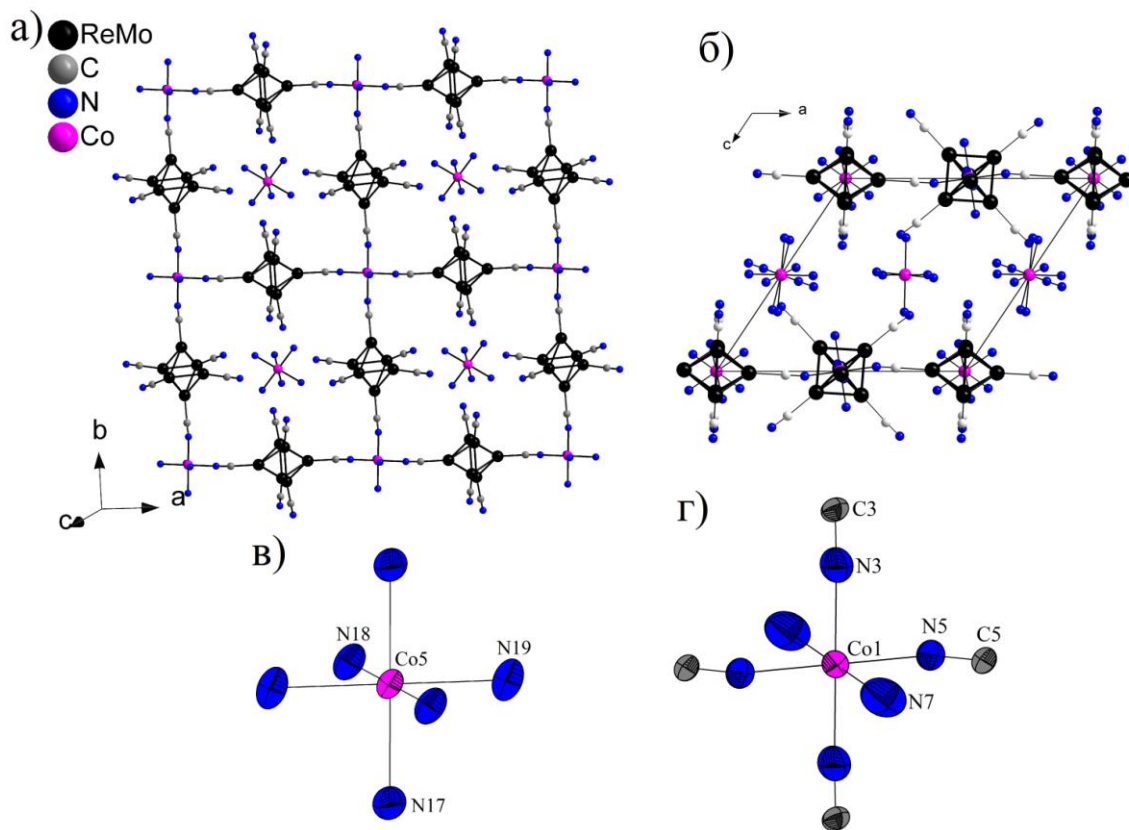


Рис. 32. Строение соединения **19**: фрагмент полимерного слоя [$\{Co(NH_3)_2\}\{Re_3Mo_3Se_8(CN)_6\}_2$]⁸⁻_∞ (а); строение элементарной ячейки (б); координационное окружение атома Co5 (в); координационное окружение атома Co1 (г). Атомы селена и водорода, сольватные молекулы воды не показаны.

3.1.10. $[Re_{6-x}Mo_xSe_8(tbp)_6]$ $x=3$ (21), 2 (22)

Соединения **21** и **22** имеют аналогичное строение. Рассмотрим их строение на примере соединения **21**. Кластерный комплекс **21** кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственной группе *P-1*. Независимая часть структуры содержит шесть позиций металлов, восемь атомов селена, шесть трет-бутилпиридилных лиганда. Суммарные заселенности позиций металла соответствуют данным элементного анализа. Нейтральные кластерные комплексы $[Re_3Mo_3Se_8(tbp)_6]$ упаковываются в объемную структуру, между комплексами имеются небольшие полости, заполненные электронной плотностью разупорядоченных молекул растворителя. По данным процедуры SQUEEZE, соединение содержит около восьми сольватных молекул ацетонитрила. Строение кластерного комплекса $[Re_3Mo_3Se_8(tbp)_6]$ приведено на рис. 33. Межатомные расстояния для полученных структур приведены в табл. 11.

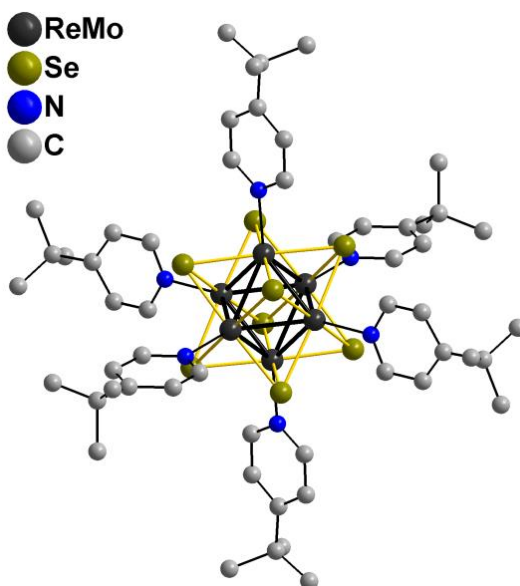


Рис. 33. Строение комплекса $[Re_3Mo_3Se_8(tbp)_6]$ (**21**).

3.1.11. $[Re_4Mo_2Se_8(PPh_3)_6]$ (23)

Соединение **23** кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственной группе *P-1*. Независимая часть структуры содержит шесть атомов металла, восемь атомов селена, шесть трифенилфосфиновых лиганда. Суммарные заселенности позиций металла соответствуют данным элементного анализа. Нейтральные кластерные комплексы $[Re_4Mo_2Se_8(PPh_3)_6]$ в структуре **23** плотно упакованы, структура не содержит полостей. Строение кластерного комплекса $[Re_4Mo_2Se_8(PPh_3)_6]$ приведено на рис. 34.

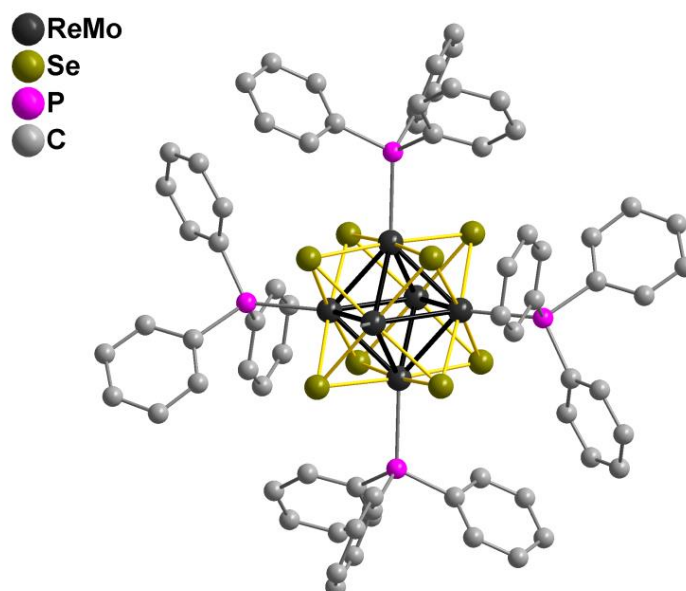


Рис. 34. Строение комплекса $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]$ (**23**), два лиганда PPh_3 не показаны.

Длины связей М-М гетерометаллических кластерных комплексов $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8\text{L}_6]$ ($x = 3$ $\text{L} = \text{tbp}$, $x = 4$ $\text{L} = \text{tbp}$, PPh_3) с органическими лигандами находятся между известными длинами для гомометаллических кластерных комплексов рения и молибдена с близким лигандным окружением: *trans*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2]$, $(\text{SbF}_6)_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{py})_6]$ и $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{tbp})_6]$ (табл. 11). Длины связей металл-лиганд также следуют данной тенденции.

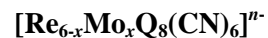
Межатомные расстояния (интервал, <среднее> Å) M–M, M–Qⁱ, M–L^a для структур гетерометаллических кластеров с ядрами {Re_{6-x}Mo_xQ₈} Q = S, Se в сравнении с гомометаллическими аналогами

	M–M	M–Q ⁱ	M–L ^a	Ссылки
Гомометаллические кластерные комплексы с ядрами {M₆Se₈} M = Mo, Re				
K ₆ [Mo ₆ Se ₈ (CN) ₅]	2.6711(4)-2.7193(4) <2.703(4)>	2.5683(3)-2.5873(3) <2.5763(3)>	2.204(3)	[110]
K ₇ [Mo ₆ Se ₈ (CN) ₆]·8H ₂ O	2.700(3)	2.562(3)	2.17(2)	[111]
(Me ₄ N) ₄ K ₂ [Mo ₆ Se ₈ (CN) ₆]·10H ₂ O	2.700(2) – 2.721(2) <2.711(2)>	2.568(2) – 2.584(2) <2.573(5)>	2.19(2) – 2.21(1) <2.20(2)>	[111]
K ₄ [Re ₆ Se ₈ (CN) ₆]·3.5H ₂ O	2.624(1) – 2.642(1) <2.633(1)>	2.516(2) – 2.538(2) <2.526(2)>	2.09(2) – 2.12(2) <2.11>	[147]
(Me ₄ N) ₄ [Re ₆ Se ₈ (CN) ₆]·3.33H ₂ O	2.622(2) – 2.638(2) <2.633(2)>	2.520(3) – 2.550(3) <2.533(3)>	2.06(2) – 2.14(2) <2.09(2)>	[185]
Гетерометаллические кластерные комплексы с ядрами {Re_{6-x}Mo_xQ₈}				
CaK ₄ [Re ₃ Mo ₃ S ₈ (CN) ₆]·8H ₂ O	2.6273(8)	2.439(2)	2.173(13)	[27]
K ₆ [Re ₃ Mo ₃ S ₈ (CN) ₅]	2.6323(3) – 2.6399(3) <2.637(4)>	2.4344(8) – 2.4544(8) <2.444(8)>	2.209(6) μ-C _N , 2.157(5)	[27]
K ₆ [Re ₃ Mo ₃ Se ₈ (CN) ₅] (1)	2.6518(7)–2.6755(7) <2.667(8)>	2.5476(8)–2.5633(7) <2.56(2)>	2.15(1) μ-C _N 2.20(1)	[186]
K ₆ [Re _{3.6} Mo _{2.4} Se ₈ (CN) ₅] (5)	2.6481(7) – 2.6663(6) <2.660(9)>	2.5442(7) – 2.5653(7) <2.554(9)>	2.15(1) μ-C _N 2.22(1)	данная работа
K ₅ [Re ₃ Mo ₃ Se ₈ (CN) ₆]·11H ₂ O (2)	2.6494(9)	2.5464(9)	2.14(2)	[186]
Cs ₅ [Re ₃ Mo ₃ Se ₈ (CN) ₆]·H ₂ O (3)	2.6451(9)–2.6459(9) <2.645(11)>	2.541(1)–2.549(1) <2.54(3)>	2.157(11)	[186]

$(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (4)	2.6407(2)–2.6619(2) <2.654(2)>	2.5197(3)–2.5463(3) <2.539(7)>	2.164(3)–2.171(3) <2.17(2)>	[186]
$(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ (13)	2.6417(10) – 2.6697(10) <2.656(9)>	2.5294(15) – 2.5559(15) <2.542(8)>	2.142(14) – 2.188(15) <2.16(2)>	данная работа
$(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (13·3H ₂ O)	2.6354(4) – 2.6703(4) <2.656(11)>	2.5245(7) – 2.5616(7) <2.541(11)>	2.152(6) – 2.176(6) <2.16(1)>	данная работа
$(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ (10)	2.6274(6) – 2.6659(6) <2.646(14)>	2.5233(10) – 2.5575(10) <2.540(9)>	2.143(10) – 2.195(11) <2.16(2)>	данная работа
$(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]$ (7)	2.6296(5) – 2.6481(5) <2.640(7)>	2.5163(9) – 2.5401(9) <2.529(7)>	2.13(1) – 2.12(1) <2.12(1)>	данная работа
Координационные полимеры на основе гетерометаллических кластерных цианокомплексов $[\text{Re}_6\text{-xMo}_x\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{n-}$				
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_8[\text{Zn}\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6\}_3]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2.6230(8), 2.6248(10)	2.427(3), 2.439(2)	2.145(14), 2.17(3)	[162]
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Zn}\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6\}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.6374(17)	2.426(4)	2.23(3)	[162]
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_2\{\text{Cd}[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6]\}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	2.6357(8)	2.427(2)	2.144(13)	[163]
$\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{Cd}(\text{NH}_3)_4)_3[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2\}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (14)	2.631(1)–2.684(1) <2.654>	2.527(2)–2.564(2) / <2.547>	2.10(2)–2.20(2) <2.14>	[187]
$\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{Cl}$ (15)	2.6465(5)–2.6498(5) <2.648>	2.5439(7)–2.5475(9) <2.545>	2.146(6)	[187]
$\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{Br}$ (16)	2.6480(3)–2.6531(3) <2.651>	2.5475(3)–2.5537(4) <2.550>	2.152(2)	[187]
$\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{I}$ (17)	2.6459(5)–2.6529(5) <2.650>	2.5439(6)–2.5507(7) <2.547>	2.147(6)	[187]
$\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})]\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}$ (18)	2.6421(9) – 2.6461(9) <2.644>	2.5451(12) – 2.5506(14) <2.548>	2.135(11)	данная работа

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\{\text{Co}(\text{NH}_3)_2\}\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (19)	2.6240(7) – 2.6802(7) <2.6511>	2.5311(10) – 2.5629(9) <2.549>	2.149(10) - 2.178(9) <2.16>	[188]
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_4[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\}\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (20)	2.6224(4) – 2.6664(4) <2.6465>	2.5308(6) – 2.5649(6) <2.5495>	2.142(6) – 2.169(6) <2.156>	[188]
Кластерные комплексы с органическими внешними лигандами				
<i>trans</i> - $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2]$	2.6294(6)–2.6574(6)	2.507(1)–2.538(1)	2.522(3)–2.526(3) (Re-P)	[142]
$(\text{SbF}_6)_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{py})_6]$	2.6126(7) – 2.6293(8) 2.622(5)	2.5102(14) – 2.5288(15) 2.520(5)	2.180(11) – 2.214(12) 2.197(14)	[189]
$[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.7018(8) – 2.7275(8) 2.715(7)	2.5292(9)-2.5876(9) 2.559(14)	2.579(2) – 2.621(2) 2.600(19)	[190]
$[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{tbp})_6]$	2.6492(6)–2.6575(6) 2.655(4)	2.4381(13)–2.4601(15) 2.450(6)	2.266(4), 2.276(4), 2.280(4), 2.274(6)	[191]
$[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{tbp})_6]$ (21)	2.6316(6) – 2.6561(7) <2.640>	2.5356(10) – 2.5570(10) <2.547>	2.223(8) – 2.261(8) <2.245>	[192]
$[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{tbp})_6]$ (22)	2.6247(14) – 2.6391(15) <2.632>	2.539(2) – 2.556(2) <2.547>	2.21(2) – 2.24(2) <2.23>	данная работа
$[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]$ (23)	2.6716(4) – 2.6909(4) <2.683>	2.4994(6) – 2.5565(7) <2.531>	2.5024(16) – 2.5350(15) <2.515>	данная работа

Длины связей ТМ – N (интервал, <среднее> Å) в координационных полимерах на основе гетерометаллических кластерных цианоккомплексов



	TM-N _C	TM-N _{H3}	Ссылка
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_8[\text{Zn}\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6\}_3]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2.35(3)	1.994(10), 2.04(2)	[162]
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Zn}\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6\}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.194(19)	2.16(3)	[162]
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_2\{\text{Cd}[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6]\}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	2.339(12)	2.265(12)	[162]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_2]\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2\}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (19)	2.119(11) - 2.144(9) <2.13>	2.127(10) - 2.188(8) <2.17>	[188]
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_4\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2\}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (20)	2.088(4) - 2.109(4) <2.098>	2.094(5) – 2.157(5) <2.135>	[188]
$\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{Cd}(\text{NH}_3)_4)_3[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2\}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (14)	2.37(2)–2.52(2) <2.43>	2.27(2)–2.47(2) <2.36>	[187]
$\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{Cl}$ (15)	2.418(6)	2.323(7)–2.326(6) <2.325>	[187]
$\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{Br}$ (16)	2.419(3)	2.310(3)–2.347(3) <2.328>	[187]
$\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{I}$ (17)	2.411(5)	2.301(6)–2.344(6) <2.323>	[187]
$\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})]\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}$ (18)	2.419(12)	2.316(17) – 2.318(14) <2.317> 2.46(9) N _{SC}	данная работа

3.2. Получение гетерометаллических кластерных комплексов в виде индивидуальных соединений

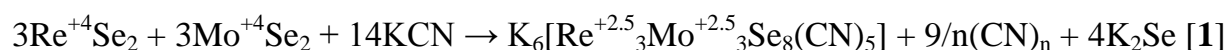
3.2.1. Раствор-расплавный синтез $K_6[Re_3Mo_3Se_8(\mu-CN)(CN)_4]$

Реакция смеси диселенидов молибдена и рения с избытком цианида калия при температуре 630°C приводит к образованию октаэдрических кристаллов соединения $K_6[Re_3Mo_3Se_8(\mu-CN)(CN)_4]$ (**1**) (рис. 35). Более полное протекание реакции требует длительного времени синтеза. Выход выше 90% удалось получить при длительности эксперимента около четырех недель.



Рис. 35. Фотография кристаллов соединения **1**.

При взаимодействии диселенидов металлов с KCN, образование соединения **1** происходит согласно предполагаемому уравнению реакции:



Восстановителем выступает цианид ион, образующий газообразный дициан $(CN)_2$, либо аморфный твердый парацианоген $(CN)_n$ [193].

По данным РСА, соединение **1** имеет цепочечное строение. Кристаллы полимера **1** устойчивы в инертной атмосфере и не растворяются в воде, не содержащей кислорода. Воздействие кислорода воздуха приводило к разрушению полимерной структуры, сопровождающемуся изменением дифрактограммы образца (рис. 36).

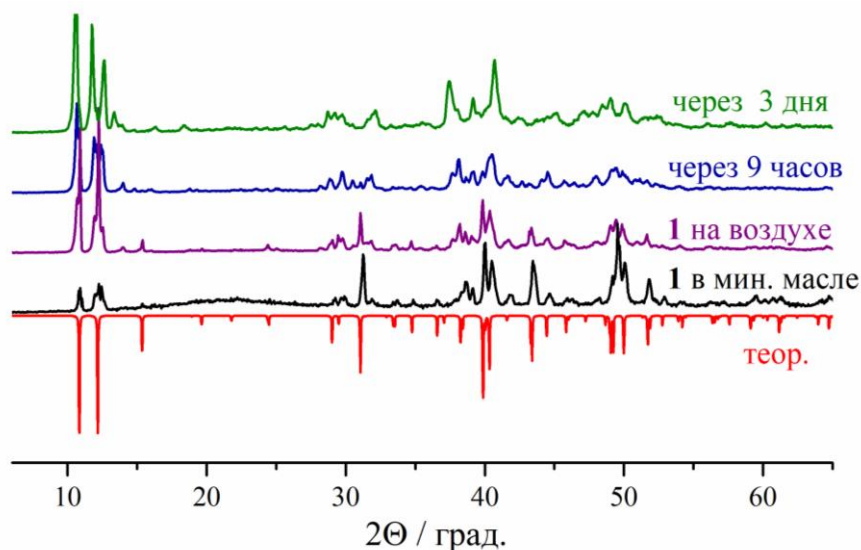
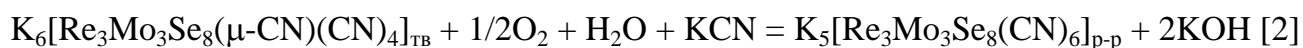
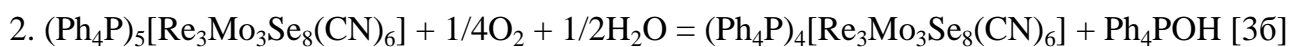
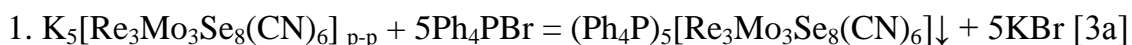


Рис. 36. Порошковые дифрактограммы для образца соединения **1** при длительном выдерживании на воздухе.

На воздухе соединение **1** растворяется в водном растворе KCN, давая раствор бордового цвета. После упаривания раствора и осаждения этанолом было выделено соединение $K_5[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6] \cdot 11H_2O$ (**2**). Полученное соединение, по данным РСА, является ионной солью кластерного аниона $[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{5-}$ и имеет высокую растворимость в воде. Растворение полимера сопровождается двухэлектронным окислением кластерного ядра, согласно уравнению:



Осаждение тетрафенилфосфониевой соли **2** и последующая кристаллизация продукта из ацетонитрила приводит к одноэлектронному окислению кластера с образованием соли $(Ph_4P)_4[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6] \cdot 2CH_3CN$ (**4**), согласно уравнениям:



Последовательность реакций, при получении соединений **1** – **4**, изображена в виде схемы на рис. 37.

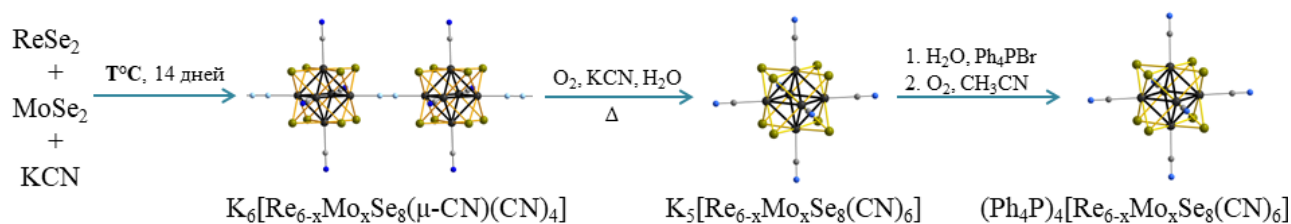


Рис. 37. Упрощенная схема реакций получения гетерометаллических кластеров ($x = 3$, $T = 630^\circ C$).

Соединение **4**, содержащее кластер с 21 КСЭ, дает парамагнитный сигнал с g -фактором 2.430 в спектре ЭПР (рис. 38а). Полученное значение g -фактора близко к ранее опубликованным значениям для гомометаллических кластерных соединений рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_6]^{3-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{L} = \text{CN}, \text{Cl}, \text{Br}$; $g = 2.44\text{--}2.56$) [194, 195].

Окисление сопровождается изменением ЭСП и окраски раствора. Электронные спектры поглощения и фотографии разбавленных растворов соединений **2** и **4** приведены на рис. 38б.

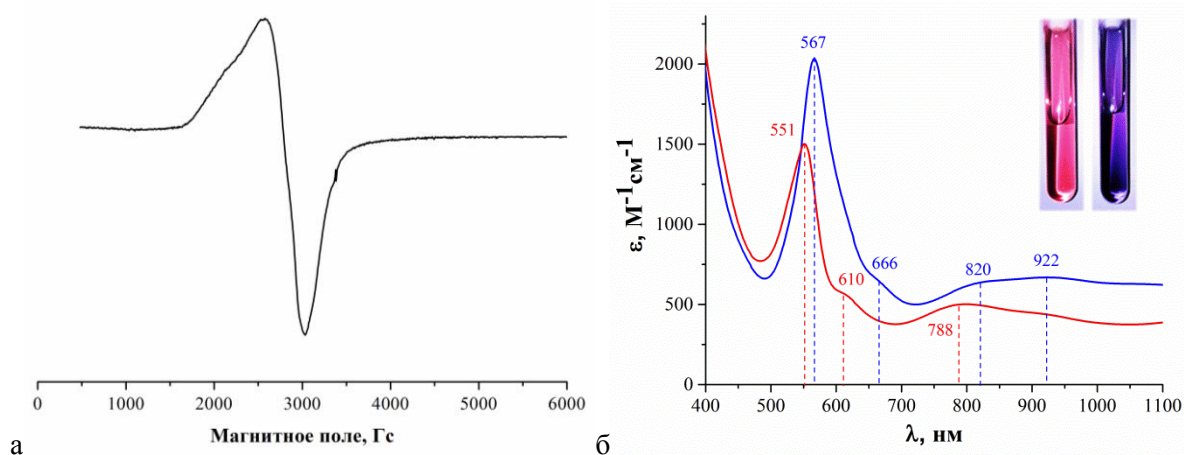


Рис. 38. ЭПР спектр для кристаллов соединения **4** при 77К ($g = 2.430$) (а) ЭСП для растворов соединений **2** в воде (красная линия) и **4** в ДМФА (синяя линия) (б).

3.2.2. Результаты масс-спектрометрического исследования

Масс-спектр отрицательных ионов раствора соединения **4** в смеси ДМФА/ CH_3CN содержит большое число сигналов, соответствующих аддуктам кластерных анионов с катионами тетрафенилфосфония (рис. 39). В процессе ионизации частично происходит одноэлектронное окисление кластерных анионов, поэтому некоторые сигналы соответствуют кластерным анионам с зарядом 3-. Наиболее интенсивные сигналы относятся к аниону состава $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-/3-}$. Увеличенный фрагмент масс-спектра на рис. 39 содержит сигнал с наибольшей интенсивностью, который соответствует аддукту $\{(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]\}^{2-}$, также содержатся сигналы меньшей интенсивности, соответствующие аддуктам состава $\{(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]\}^{2-}$ и $\{(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{Se}_8(\text{CN})_6]\}^{2-}$. Расстояние между одиночными сигналами в распределении для аддуктов (кроме 9) составляют 0.5 Да, что соответствует заряду аддукта – 2-. Результаты масс-спектрометрии показывают, что, несмотря на то, что соотношение Re и Mo в соединения **4** по результатам ЭДА и РСА близко к 1/1, раствор **4** содержит смесь кластерных анионов $[\text{Re}_6$

${}_x\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ разного состава ядра, $x = 2, 3, 4$. По оценкам, сделанным на основе интенсивностей сигналов в масс-спектре, содержание анионов $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ в образце не слишком велико и составляет 10 и 15%, соответственно.

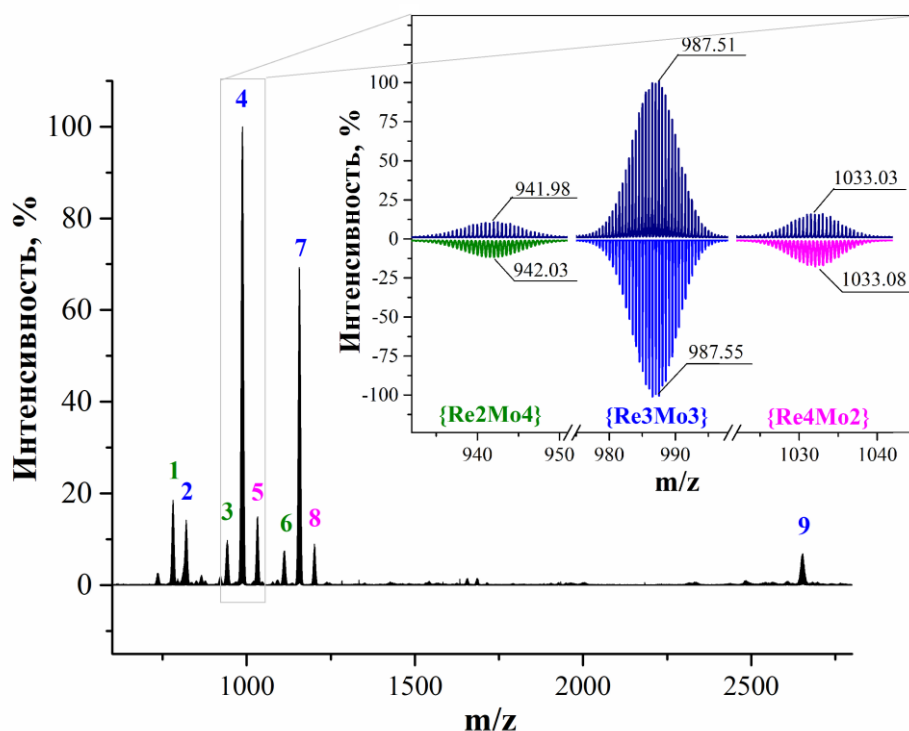


Рис. 39. Общий вид масс-спектра отрицательных ионов соединения **4** в смеси ДМФА/ CH_3CN . (1 – $\{\text{H}[\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{Se}_8(\text{CN})_6]\}^{2-}$, 2 – $\{\text{H}[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]\}^{2-}$, 3 – $\{(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{Se}_8(\text{CN})_6]\}^{2-}$, 4 – $\{(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]\}^{2-}$, 5 – $\{(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]\}^{2-}$, 6 – $\{(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{Se}_8(\text{CN})_6]\}^{2-}$, 7 – $\{(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]\}^{2-}$, 8 – $\{(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]\}^{2-}$, 9 – $\{(\text{Ph}_4\text{P})_3[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]\}^{1-}$). Справа вверху показан увеличенный фрагмент спектра, приведены рассчитанные изотопные распределения масс для соответствующих сигналов.

По данным РФА соединения **1 – 4** являлись однофазными. Исходя из имеющейся информации об их фактическом составе, можно заключить, что эти фазы являются твердыми растворами замещения, в которых сокристаллизуются кластерные анионы, имеющие одинаковый заряд, но разный состав ядра. В табл. 13 приведено количество КСЭ для изозарядных гетерометаллических анионов, сосуществующих в фазе **4**. Анионы $[\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ содержат четное число электронов и являются диамагнитными, поэтому парамагнитный сигнал **4** относится к кластерному аниону $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$.

Числа КСЭ для изозарядных гетерометаллических анионов $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ $x = 2, 3, 4$

Анион	$[\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$
Число КСЭ	20	21	22

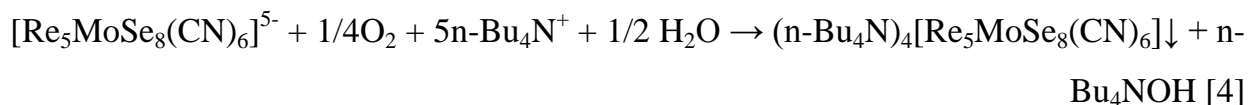
Октаэдрическое кластерное ядро формируется на этапе высокотемпературного синтеза и не разрушается в мягких условиях. В пользу этого утверждения свидетельствуют близкие соотношениями Re/Mo по результатам ЭДА для полимера **1** и продуктов его окисления в растворных реакциях **2** – **4**. Соотношение образующихся гетерометаллических кластерных ядер разного состава должно зависеть от экспериментальных условий высокотемпературной стадии.

3.2.3. Исследование условий раствор-расплавной стадии синтеза

Были проведены эксперименты с целью исследовать влияние условий раствор-расплавной стадии синтеза на соотношение рения и молибдена в получаемых продуктах. По данным ЭДА и масс-спектрометрии высокого разрешения изменение соотношения MoSe_2 и ReSe_2 в исходной загрузке не оказывает значительного влияния на состав полимера и продуктов его окисления в растворе. Увеличение температуры синтеза до 700°C и далее до 800°C приводит к тому, что в образующихся кристаллах полимерного продукта содержание рения увеличивается по сравнению с полимером $\text{K}_6[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\mu\text{-CN})(\text{CN})_4]$ (**1**) и достигает максимума в $\text{K}_6[\text{Re}_{3.6}\text{Mo}_{2.4}\text{Se}_8(\mu\text{-CN})(\text{CN})_4]$ (**5**), полученном при 800°C . В реакционной смеси в данном случае оставалось некоторое количество непрореагировавшего MoSe_2 .

При этой температуре наряду с полимером **5** дополнительно образуется другой продукт, содержащий гетерометаллические кластеры, и растворимый в воде. Этот продукт легко отделяется от кристаллов полимера **5** промывкой дегазированной водой, при этом, полученный раствор имеет оранжевый цвет. При упаривании полученного раствора была выделена соль состава $\text{K}_5[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]$ (**6**). Соединение **6** содержит рений и молибден в соотношении 5/1 по результатам ЭДА. По данным РФА соль **6** изоструктурна **2** (рис. П2 в Приложениях) и представляет собой соль кластерного аниона $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ и катионов калия, хорошо растворимую в воде.

При добавлении к водному раствору $K_5[Re_5MoSe_8(CN)_6]$ избытка $n-Bu_4NBr$ на воздухе кластер окисляется кислородом воздуха и выпадает в осадок в виде соли $(n-Bu_4N)_4[Re_5MoSe_8(CN)_6]$ (**7**), согласно уравнению:



Масс-спектрометрический анализ раствора соединения **7** выявил наличие аддуктов аниона $[Re_5MoSe_8(CN)_6]^{4-}$ с катионами тетрабутиламмония (рис. 40а). Аддуктов кластерных анионов другого состава обнаружено не было. Дифрактограмма образца **7** приведена на рис. 40б.

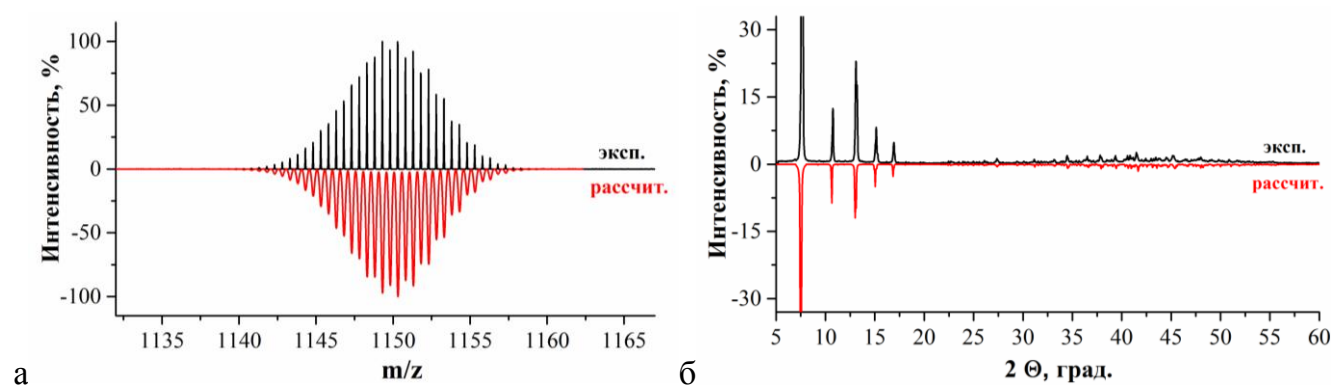


Рис. 40. Фрагмент масс-спектра отрицательных ионов соединения **7** в CH_2Cl_2 в сравнении с теоретическим, сигнал соответствует аддукту состава $\{(Bu_4N)_2[Re_5MoSe_8(CN)_6]\}^{2-}$ (а); порошковая дифрактограмма соединения **7** в сравнении с теоретической (б).

Полимеры $K_6[Re_{6-x}Mo_xSe_8(\mu-CN)(CN)_4]$, полученные при 700 и 800°C подвергались реакциям окислительной деполимеризации и катионного обмена, согласно схеме на рис. 37, с образованием солей тетрафенилфосфония $(Ph_4P)_4[Re_{6-x}Mo_xSe_8(CN)_6] \cdot 2CH_3CN$ ($x \approx 3.5-3.6$), изоструктурных соединению **4**. Соотношение кластерных анионов с разным составом ядра в растворах полученных солей исследовали методом масс-спектрометрии высокого разрешения (рис. 41). Показано, что увеличение температуры раствор-расплавного синтеза приводит к увеличению доли кластера с ядром $\{Re_4Mo_2Se_8\}$ и уменьшению доли кластера с ядром $\{Re_2Mo_4Se_8\}$.

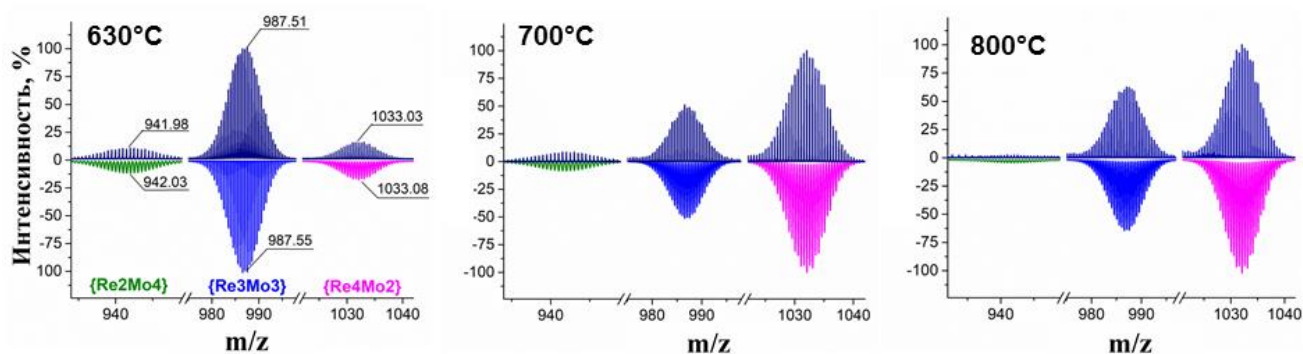


Рис. 41. Фрагменты масс-спектров отрицательных ионов солей $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ в CH_3CN /ДМФА. В левом верхнем углу указана температура синтеза исходного полимера.

Таким образом, ионные соли состава $\text{K}_5[\text{Re}_{3.6}\text{Mo}_{2.4}\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ (**8**) и $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Re}_{3.6}\text{Mo}_{2.4}\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**9**) (полученные согласно рис. 37 из полимера **5**) содержат кластерные анионы $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ и $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$. Соединение **8** было использовано в дальнейшем для выделения солей, содержащих кластерные анионы $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ и $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ в индивидуальном виде.

3.2.4. Методика разделения смеси кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ и $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$

Экспериментальным путем обнаружено, что при добавлении избытка бромида тетрабутиламмония к водному раствору $\text{K}_5[\text{Re}_{3.6}\text{Mo}_{2.4}\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ (**8**) на воздухе из раствора осаждается соль $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ (**10**). Масс-спектр раствора полученной соли в CH_2Cl_2 содержит аддукты кластерного аниона $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ с катионами тетрабутиламмония (рис. 42а). Аддуктов других анионных комплексов не обнаружено. По данным РФА полученный продукт является однофазным. Дифрактограмма образца **10** в сравнении с теоретической изображена на рис. 42б.

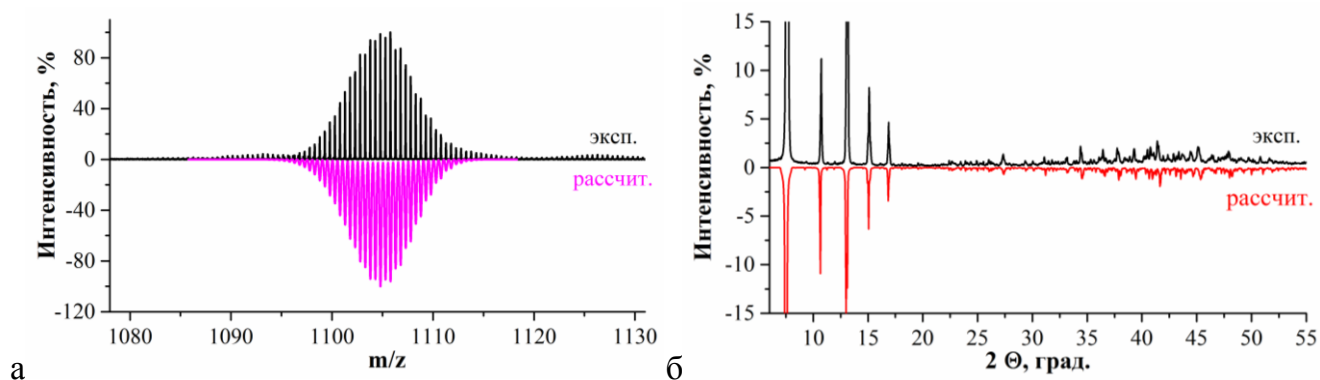
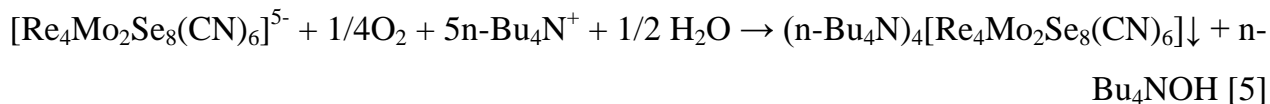


Рис. 42. Фрагмент масс-спектра отрицательных ионов соединения **10** в CH_2Cl_2 , сигнал соответствует аддукту $\{(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]\}^{2-}$ (а); дифрактограмма для **10** в сравнении с теоретической (б).

Соединение **10** является ионной солью кластерного аниона $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и катионов $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$. Изменение заряда кластерного аниона с 5- для смеси кластерных анионов в исходном растворе до 4- указывает на реакцию одноэлектронного окисления. Было обнаружено, что pH раствора после осаждения соли **10** увеличивается. Эту реакцию можно записать в виде уравнения:



Протекание данной реакции зависит от pH раствора. В ходе экспериментов было показано, что полное осаждение кластера $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ происходит только 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 (рис. 43).

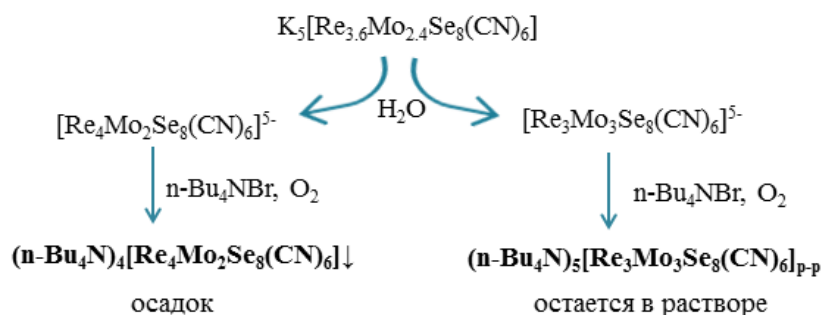
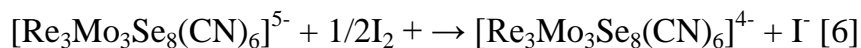


Рис. 43. Схема разделения смеси гетерометаллических кластерных анионов на индивидуальные кластеры.

3.2.5. Выделение кластерного аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ из раствора

Кластерный комплекс $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ был выделен из раствора с помощью экстракции в дихлорметан с последующим окислением I_2 . Одноэлектронное окисление кластерного аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ раствором иода приводит к образованию аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, согласно реакции:



Одноэлектронное окисление кластерного аниона сопровождается изменением цвета раствора (рис. 44). Процесс окисления контролировали с помощью ЭСП.

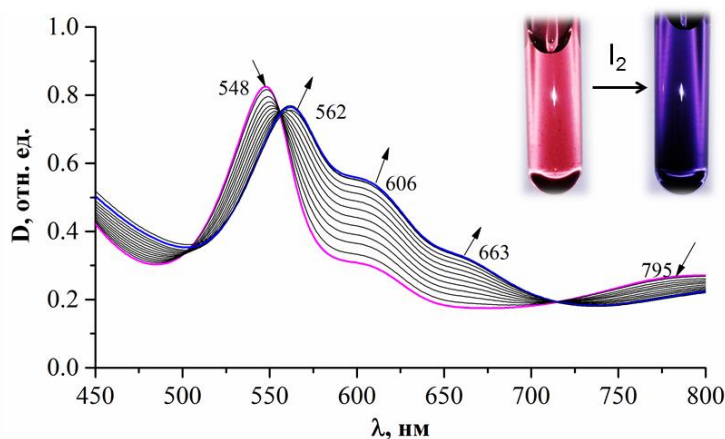


Рис. 44. ЭСП для $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-/4-}$ при титровании раствором иода в CH_3CN .

При упаривании раствора, содержащего кластер $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, выпадал темный порошок смеси соединений $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ (**13**) и $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**13**·**3H₂O**), отличающихся числом сольватных молекул воды. Перекристаллизация из ацетона позволила получить однофазный продукт, содержащий только соединение **13** (рис. 45а). Соединения **7**, **10** и **13** являются изоструктурными. Их строение обсуждается в разделе «Описание строения полученных соединений». Масс-спектрометрическое исследование раствора **13** подтвердило наличие только аддуктов кластерного аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ с катионами тетрабутиламмония и отсутствие анионов с другим соотношением металлов (рис. 45б).

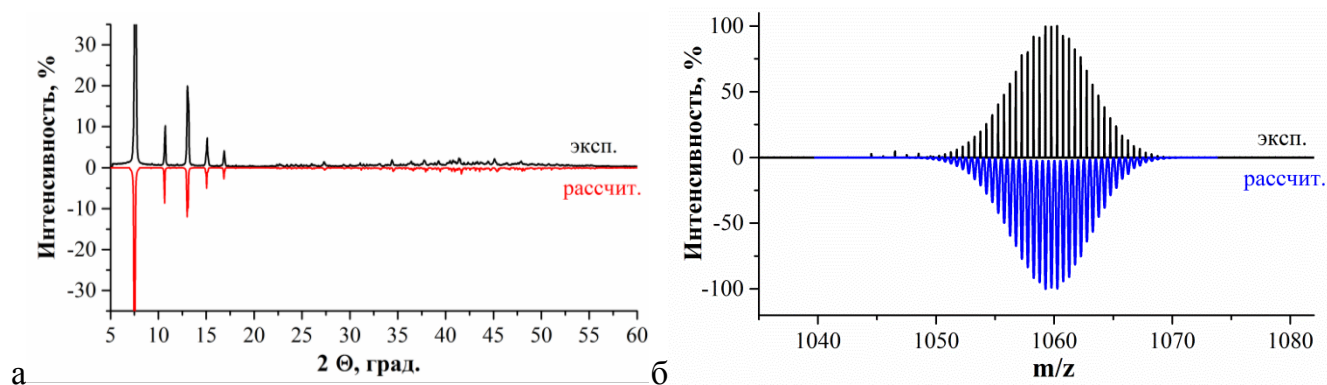


Рис. 45. Дифрактограмма соединения **13** в сравнении с теоретической (а); фрагмент масс-спектра отрицательных ионов соединения **13** в CH_2Cl_2 , сигнал соответствует аддукту $\{(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]\}^{2-}$ (б).

Таким образом, изменение условий высокотемпературной реакции и различия в окислительно-восстановительных свойствах кластерных комплексов с разным соотношением металлов позволяет получить гетерометаллические кластерные комплексы $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ в виде индивидуальных соединений.

3.3. Геометрия металлоостова по данным РСА

Анализ межатомных расстояний в структурах соединений **1-4**, **13**, содержащих ядра $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$ показывает, что *средние* расстояния М–М слабо зависят от числа КСЭ. Разница между средними длинами связей в полимере **1**, содержащем 24-электронное ядро $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$ и солью **2** с 22-электронным ядром $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$ составляет около 0.018 Å. Разница же между длинами связей в **2** и солями **4** и **13** (21 КСЭ) составляет всего 0.005-0.006 Å. При этом во всех изученных структурах кластер является слабо искаженным, разница между длинными и короткими связями металл-металл составляет не более 0.04 Å. Разница между наиболее длинными и наиболее короткими расстояниями М–М для соединений **10** и **7**, содержащих ядра $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$ и $\{\text{Re}_5\text{MoSe}_8\}$, соответственно, составляет 0.04 и 0.02 Å. Приведенные в табл. 11 данные показывают, что металлоостовы $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\}$ ($x = 1 - 3$) в гетерометаллических кластерных комплексах по данным РСА являются правильными, либо слабо искаженными октаэдрами.

Известно, что изменение числа кластерных скелетных электронов в ядре по-разному влияет на межатомные расстояния в разных кластерах. Так, длины связей Re–Re в халькогенидных октаэдрических кластерах нечувствительны к изменению числа КСЭ. Например, расстояния Re–Re в кластерном комплексе $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ остаются практически одинаковыми при изменении КСЭ от 24 до 23 (2.633 Å в $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ [147] и 2.633 Å в $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{H}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [196]). Расстояния Mo–Mo в кластерах $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ с 20 и 21 КСЭ (2.711 Å в $(\text{Me}_4\text{N})_4\text{K}_2[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] 10\text{H}_2\text{O}$ и 2.700 Å в $\text{K}_7[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] 8\text{H}_2\text{O}$ [111]) также очень близки. С другой стороны, галогенидные кластерные комплексы ниобия демонстрируют более сильную зависимость длин связей Nb–Nb от электронного состояния кластера. Средние расстояния Nb–Nb увеличиваются от 2.910 Å в $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}^i_{12}\text{Cl}^a_6]$ (16 КСЭ) до 2.967 Å в $(\text{Me}_4\text{N})_3[\text{Nb}_6\text{Cl}^i_{12}\text{Cl}^a_6]$ (15 КСЭ) и до 3.02 Å в $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}^i_{12}\text{Cl}^a_6]$ (14 КСЭ) [197], то есть уменьшение числа КСЭ на один электрон приводит к изменению длин Nb–Nb примерно на 0.05 Å.

Следует отметить, что случай гетерометаллических кластерных комплексов является более сложным, так как для гетерометаллических ядер возможна изомерия (за исключением металлоостова состава $\{\text{M}_5\text{M}'\}$). На рис. 46 изображено возможное расположение атомов металла в гетерометаллических ядрах $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$, $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$ и $\{\text{Re}_5\text{MoSe}_8\}$ с указанием высшей возможной точечной группы симметрии металлоостова.

Важно отметить, что 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, должны быть статистически разупорядочены по всем возможным ориентациям в кристаллической структуре соединений, 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.

В результате, остается открытым вопрос локальной геометрии гетерометаллического металлоостова, и наличия геометрических изомеров $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\}$ и $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\}$ в исследованных соединениях.

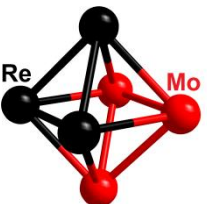
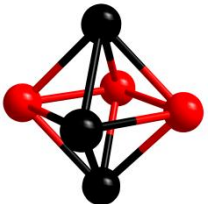
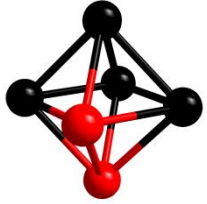
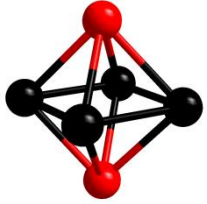
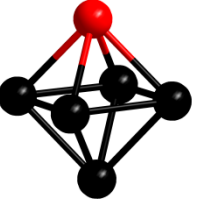
$\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\}$		$\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\}$		$\{\text{Re}_5\text{Mo}\}$
				
<i>гран-</i>	<i>ос-</i>	<i>цис-</i>	<i>транс-</i>	
C_{3v}	C_{2v}	C_{2v}	D_{4h}	C_{4v}

Рис.46. Варианты расположения атомов металла в гетерометаллических металлоостовах $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\}$ ($x = 1-3$) и их точечные группы симметрии.

3.4. Анализ изомерного состава

Анализ изомерного состава проводили методом ЯМР в растворах солей кластерных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$ и $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$. ^{77}Se ЯМР спектры соединения **8**, содержащего диамагнитный 22-электронный кластерный анион $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$, и соединения **10**, содержащего 22-электронный анион $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ приведены на рис. 47.

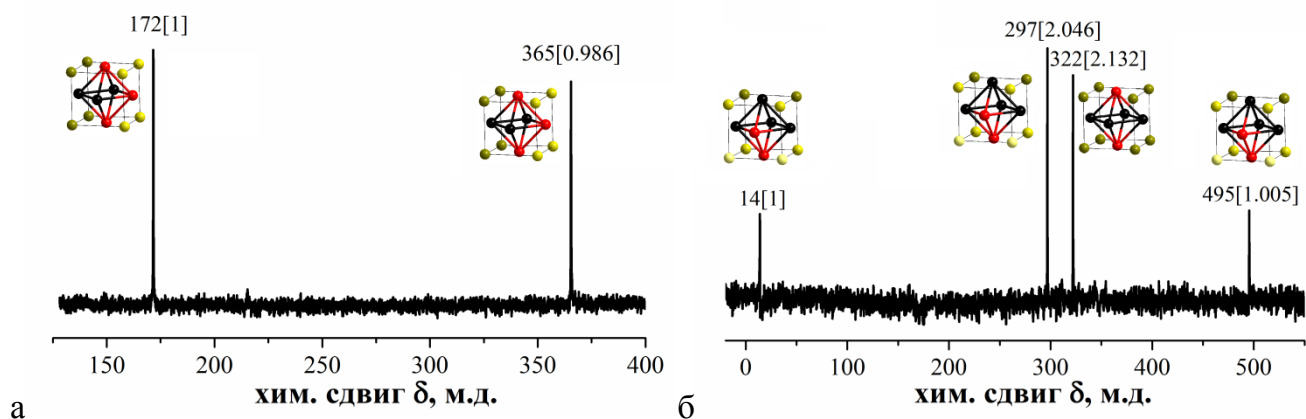


Рис. 47. ^{77}Se ЯМР спектры для **8** в D_2O (а) и **10** в CD_3COCD_3 (б).

Рассмотрение теоретического соотношения сигналов ^{77}Se для возможных изомеров ядра $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$ (табл. 14) показывает, что ^{77}Se ЯМР спектр *гран*-изомера должен содержать 4 сигнала, с относительным соотношением интенсивностей 1:3:3:1, *ос*-изомера – только два сигнала одинаковой интенсивности. Экспериментальный спектр ЯМР соединения **8** содержит два сигнала на 172 и 365 м.д. с близкими значениями интегральных интенсивностей, которые были отнесены к *ос*-изомеру ядра $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$. *Цис*-изомер ядра должен демонстрировать 3 сигнала с относительными интенсивностями 1:2:1, атомы селена *транс*-изомера химически эквивалентны, поэтому в спектре ЯМР должен содержаться только один сигнал. Экспериментальный спектр соединения **10** содержит 4 сигнала, что говорит о наличии смеси двух изомеров. Исходя из соотношения интегральных интенсивностей, сигналы 14, 297 и 195 м.д. были отнесены к *цис*-изомеру ядра $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$, а сигнал на 322 м.д. – к *транс*-изомеру ядра $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$. Оценка интегральных интенсивностей сигналов показала, что содержание *цис*-изомера в полученном растворе примерно в два раза выше, чем *транс*-изомера.

Т а б л и ц а 14

Теоретическое соотношение сигналов ^{77}Se для изомеров ядер $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$ и $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$. Химически неэквивалентные атомы селена, выделены разными оттенками цвета.

<i>гран</i> - $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$	<i>ос</i> - $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$	<i>цис</i> - $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$	<i>транс</i> - $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$
1:3:3:1	4:4	2:4:2	8

Таким образом, данные ЯМР говорят в пользу того, что ядро $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$ существует в виде одного изомера – *ос*- $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$, тогда как ядро $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$ в экспериментальных условиях образует *цис*- и *транс*-изомеры.

3.5. Квантово-химические расчеты гетерометаллических кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$

Для анализа геометрии и электронного строения гетерометаллических кластерных комплексов использовались квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности. Геометрия кластерных анионов была оптимизирована в симметрии C_1 . Рассмотрим электронное строение гетерометаллических кластеров на примере *ос*-изомера аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{7-}$ (диаграммы МО для кластеров $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ и $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]$ приведены на рис. П4, П5 в Приложениях). Диаграммы молекулярных орбиталей для *ос*-изомера аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{7-}$ содержат блок занятых связующих орбиталей и блок свободных разрыхляющих орбиталей, располагающийся выше (рис. 48). Две связующие МО располагаются выше остальных (ВЗМО и ВЗМО-1), что приводит к образованию двух энергетических щелей: первая отделяет граничные орбитали (ВЗМО от НСМО) и составляет около 1.6 эВ, вторая отделяет орбитали ВЗМО и ВЗМО-1 от нижележащих занятых орбиталей на ≈ 0.8 эВ. Диаграмма МО для *гран*-изомера $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{7-}$ аналогичны рассмотренной выше для *ос*-изомера.

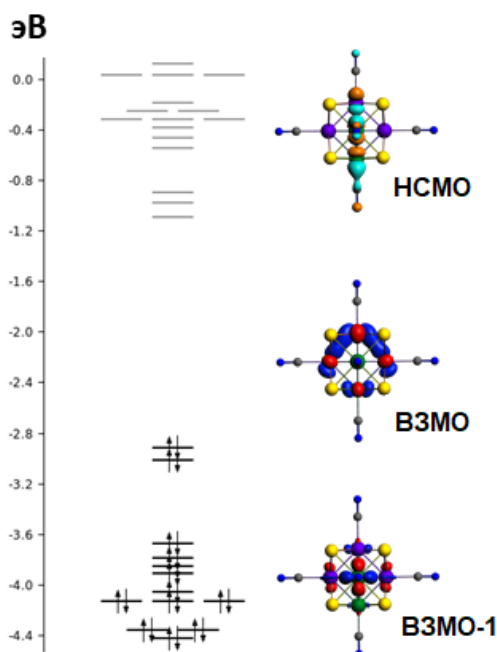


Рис. 48. Диаграмма молекулярных орбиталей *ос*-изомера аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$; изображение орбиталей ВЗМО, ВЗМО-1, НСМО.

Сравнение энергий образования изомеров показало, что *ос*-изомер является более стабильным (разница в энергиях образования невелика и составляет около 2–3 ккал/моль в зависимости от заряда кластерного комплекса). Анализ состава ВЗМО и ВЗМО-1 показал, что наибольший вклад в данные МО вносят атомные орбитали молибдена. Кластерный анион $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{7-}$ является электроноточным и содержит 24 КСЭ.

Диаграммы МО были рассчитаны для гетерометаллических кластерных анионов с разным числом КСЭ и, соответственно, различными зарядами. На рис. 49 приведено изменение диаграмм МО для *ос*-изомера аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ при удалении электронов. При удалении первого электрона вырожденные орбитали ВЗМО и ВЗМО-1 разделяются, при этом орбиталь ВЗМО-1 опускается вниз по энергии (красная стрелка), а положение орбитали ВЗМО практически не изменяется (синяя стрелка). Для 22-электронного кластера наблюдается наибольшее изменение энергии орбитали ВЗМО-1.

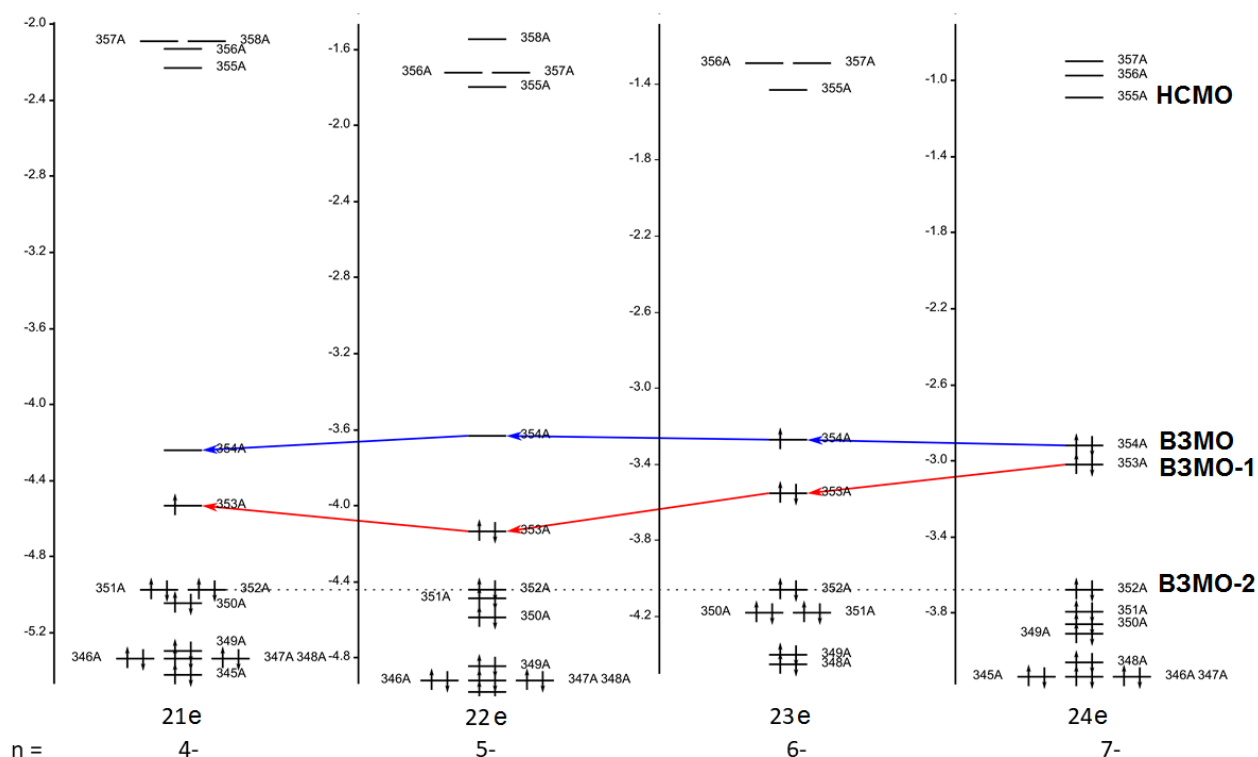


Рис. 49. Изменение диаграмм молекулярных орбиталей *ос*-изомера $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ при удалении электронов. Диаграммы орбиталей сдвинуты по энергии таким образом, чтобы орбитали ВЗМО-2 находились на одном уровне.

Такое изменение электронного строения сопровождается изменением оптимизированной геометрии кластерного аниона. 24-электронный металлоостов $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\}$ является практически идеальным октаэдром, длины связей М-М практически равны. Удаление

электронов приводит к изменению длин связей: значительному укорочению расстояний Re-Re и удлинению расстояний Mo-Mo в металлоостове. На рис. 50 приведены средние расстояния Re-Re, Re-Mo, Mo-Mo для оптимизированной геометрии кластерных анионов $ос-[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{n-}$ и $гран-[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{n-}$, содержащих различное число КСЭ. Как видно из приведенных графиков, искажение металлоостова больше, чем найдено из структурных данных. Разница между наибольшим и наименьшим расстоянием металл-металл максимальна для $ос$ -изомера 22-электронного кластера и составляет 0.139 \AA .

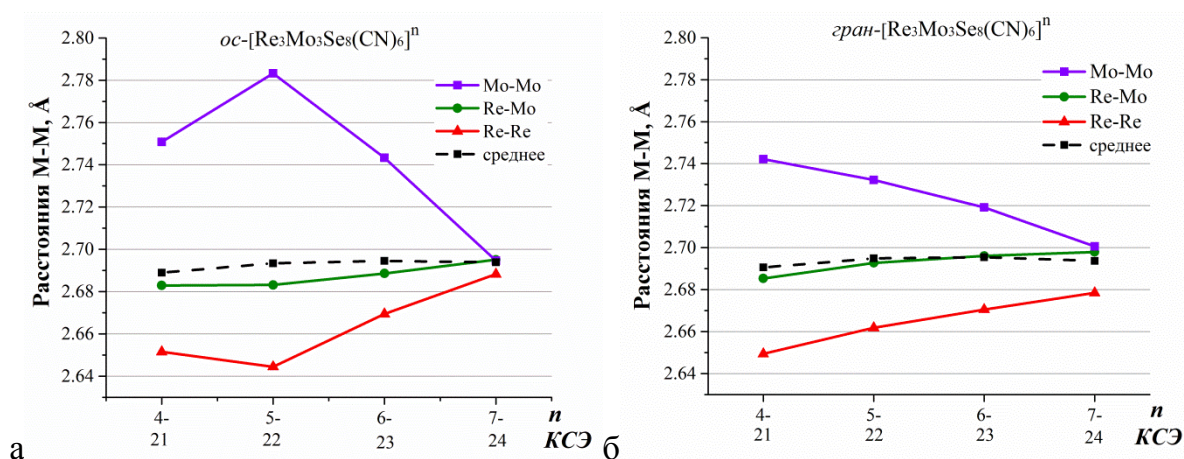


Рис. 50. Расстояния М-М для $ос$ - (а) и $гран$ -изомеров (б) кластера $[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]^{n-}$.

Схожим образом изменяется при уменьшении числа КСЭ и геометрия кластерных анионов $цис-[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]^{n-}$ и $транс-[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]^{n-}$. Металлоостов аниона $транс-[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]^{6-}$, содержащий 24 КСЭ, имеет геометрию практически идеального октаэдра, его $цис$ -изомер также слабо искажен. Удаление двух электронов с орбиталей этих анионов приводит к сильному искажению металлоостова (рис. 51).

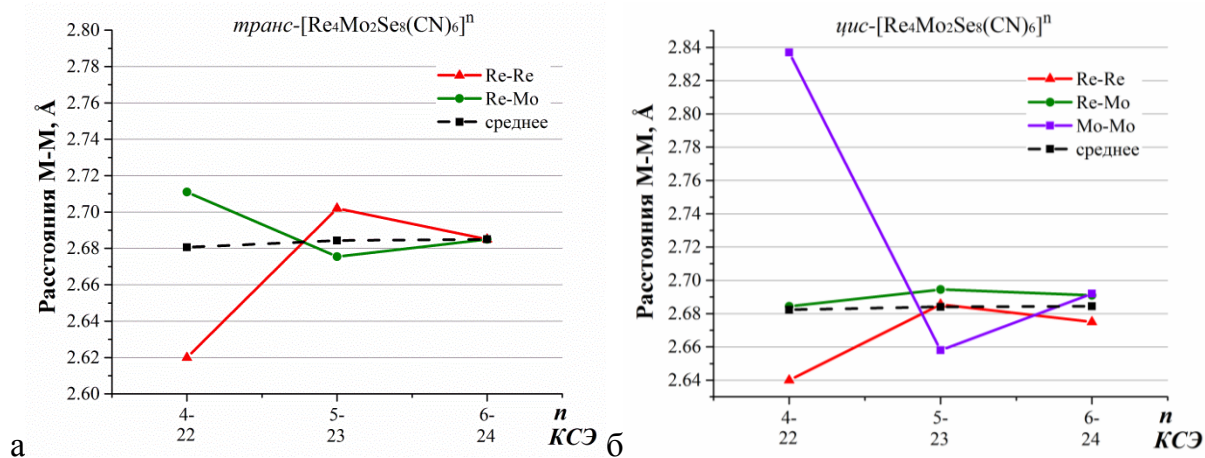


Рис. 51. Расстояния М-М для $транс$ - (а) и $цис$ -изомеров (б) кластера $[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]^{n-}$.

Искажение кластера $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ при удалении электронов сходно с искажением *транс*-изомера $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$. Металлоостовы анионов, содержащих 23 и 24 КСЭ искажены слабо, в то время как 22-электронный анион демонстрирует заметную разницу расстояний металл-металл в кластерном ядре (рис. 52). Стоит отметить, что 22-электронный кластерный анион $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ экспериментально пока не получен.

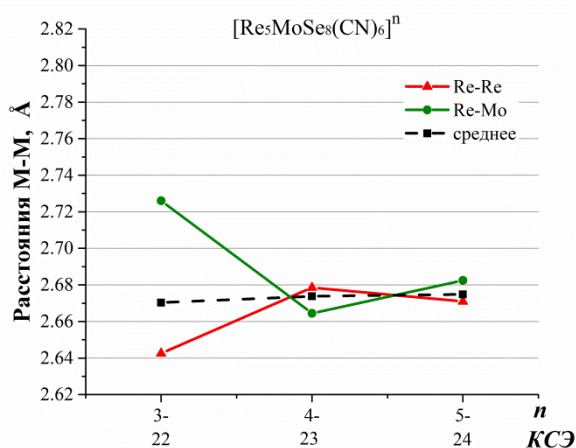


Рис. 52. Расстояния М-М для кластера $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{n-}$.

Как упоминалось выше, РСА соединений гетерометаллических кластерных комплексов позволяет локализовать только усредненные позиции металлов и не дает возможности определить реальное положение атомов металла в гетерометаллических кластерных комплексах. 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. Для экспериментального подтверждения искажения использовали метод рентгеновской спектроскопии поглощения, который позволяет определять локальное окружение атомов в структуре соединения.

3.6. Рентгеновская спектроскопия поглощения

Кластерные комплексы с наиболее искаженным металлоостовом (по данным квантово-химических расчетов) $\text{K}_5[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**8**) и $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ (**10**), содержащие 22 КСЭ были выбраны для анализа межатомных расстояний методом рентгеновской спектроскопии поглощения.

Анализ локального окружения атомов молибдена и рения в гетерометаллическом металлоостове для кластерных комплексов **8** и **10** проводили методом EXAFS. Сигналы

$k^3 \cdot \chi(k)$ для К-края поглощения Мо и L3-края поглощения Re приведены на рис. 53 и 54 (слева). Амплитуды для соответствующего Фурье преобразования EXAFS сигнала были рассчитаны в интервале k 3 – 20 \AA^{-1} (Мо) и 3 - 17.9 \AA^{-1} (Re для **8**) и 3 – 18.8 \AA^{-1} (Re для **10**), используя окно 1 – 4 \AA . Фурье преобразования EXAFS сигнала для образцов **8** и **10** приведены на рис. 53 и 54 (справа). Экспериментальные данные были уточнены, используя стандартное уравнение EXAFS [198]. Уточнение проводили в программе Artemis базирующейся на пакете IFEFFIT [176], используя фазу и амплитуду, рассчитанные через код FEFF-6 [199]. Модели структур для ядер $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$ и $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$ были получены из кристаллографических данных. Заселенности позиций металла были изменены, таким образом, чтобы атомы рения и молибдена находились в разных позициях, соответствуя изомерии ядер. Итоговые параметры уточнения приведены в табл. П7, П8 в Приложениях.

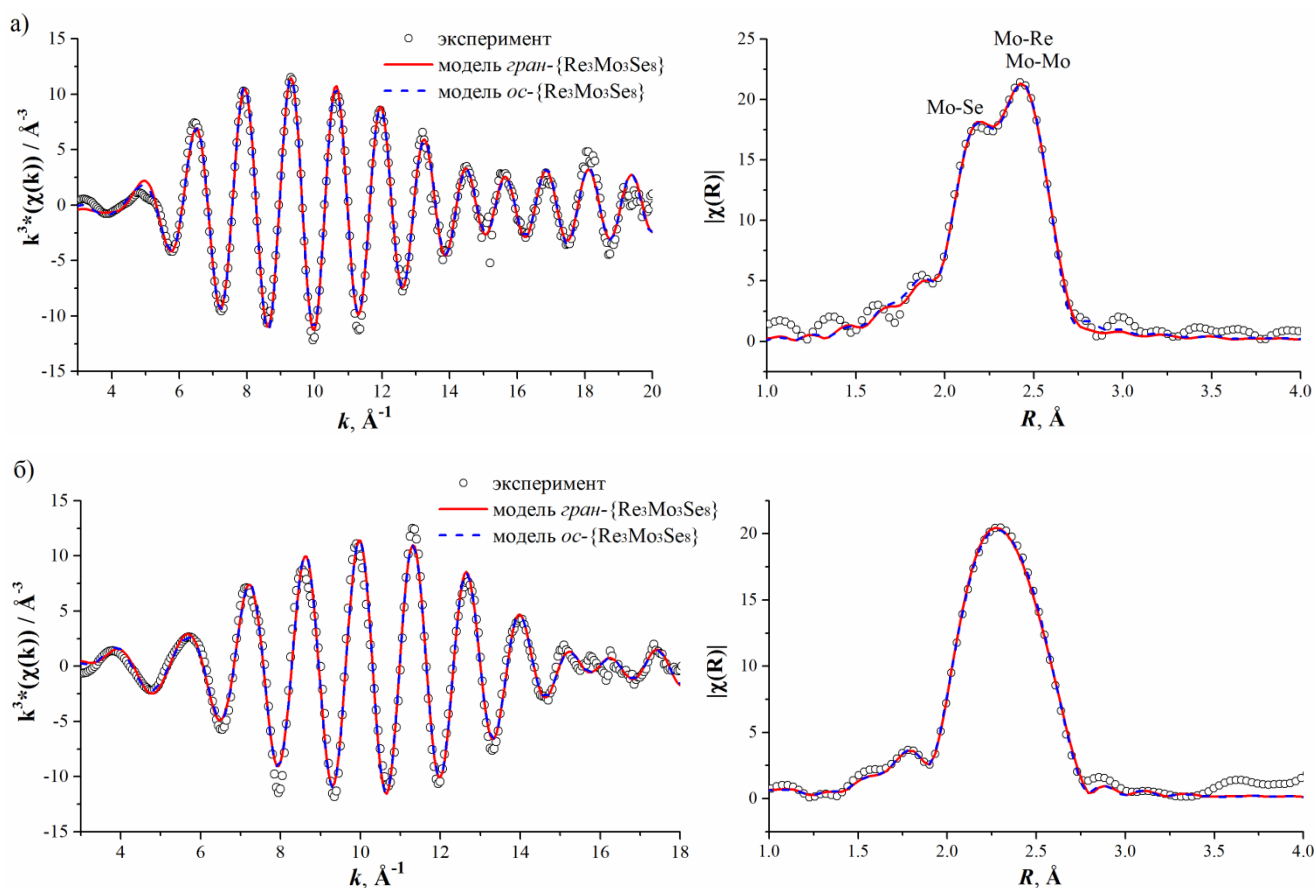


Рис. 53. EXAFS сигналы для образца **8** для К-края Мо (а) и L3-края Re (б), соответствующее преобразование Фурье – справа. Рассчитанные кривые, полученные при уточнении (пространство уточнения - k) приведены линиями.

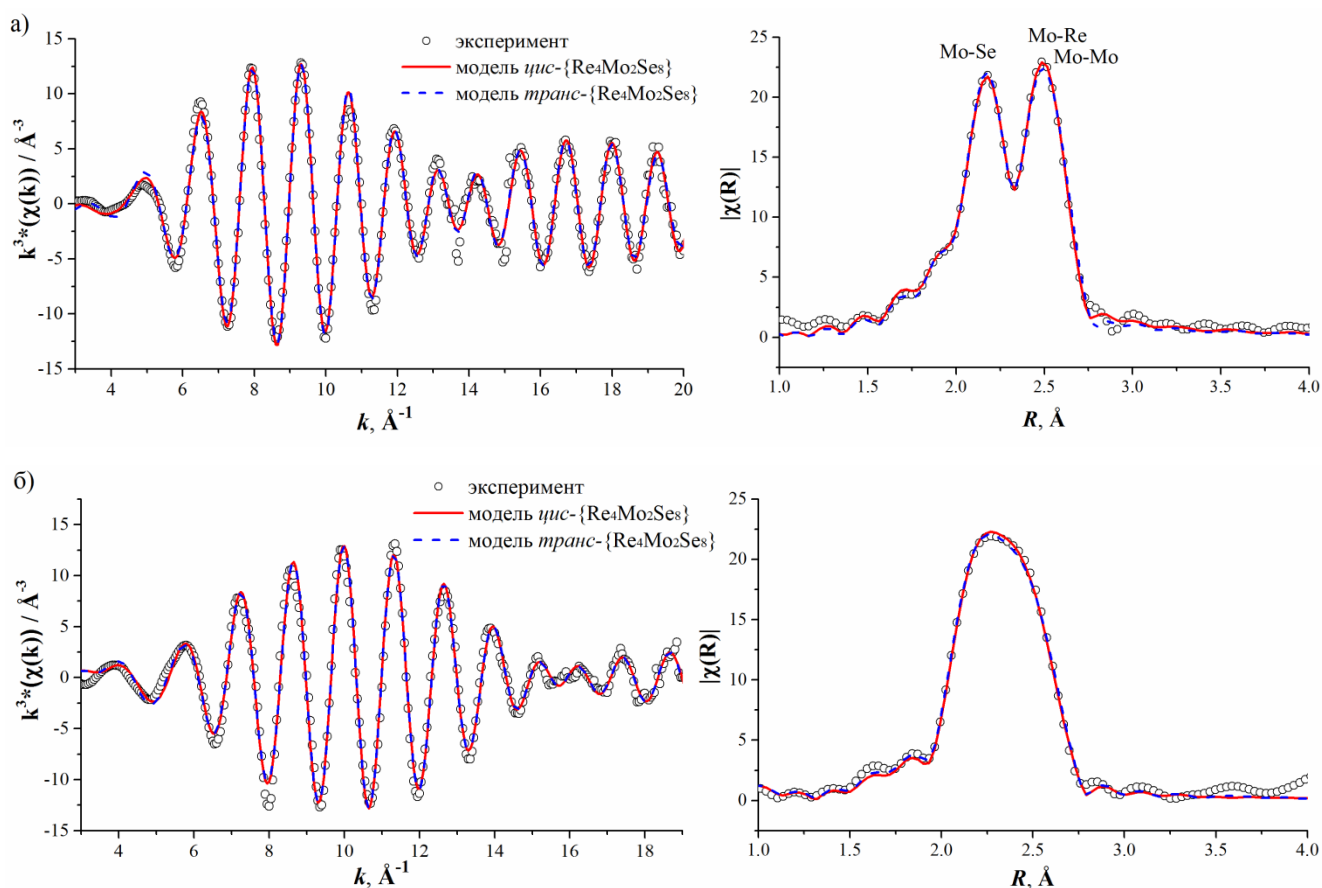


Рис. 54. EXAFS сигналы для образца **10** для К-края Мо (а) и L3-края Re (б) L3-края Re, соответствующее преобразование Фурье – справа. Рассчитанные кривые, полученные при уточнении (пространство уточнения - k) приведены линиями.

Модельные функции, полученные после уточнения, хорошо совпадают с экспериментальными данными. Модели для разных изомеров ядер показали близкие результаты. Определить однозначно из полученных данных тип изомерии ядра не представлялось возможным. Межатомные расстояния М-М, полученные для кластерных анионов $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ и $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ методом EXAFS приведены табл. 15 и 16. Видно, что в обоих случаях расстояния Re-Re короче, чем средние расстояния М-М, а расстояния Мо-Мо заметно длиннее. Сравнение межатомных расстояний М-М, полученных методом EXAFS и из DFT показало, что в обоих случаях наблюдается схожее искажение металлоостова: удлинение связей Мо-Мо и укорочение связей Re-Re.

Было показано, что межатомные расстояния М-М в анионах $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ и $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, определенные теоретически методом квантово-химических расчетов и экспериментально из спектров EXAFS согласуются между собой. Оба подхода показывают, что металлоостовы Re_3Mo_3 и Re_4Mo_2 в анионах сильно искажены. Полученное искажение невозможно определить из структурных данных, полученных методом РСА,

так как симметрия металлоостова не совпадает с симметрией структур, и дифракционные данные содержат усредненные положения атомов металла и, следовательно, усредненные межатомные расстояния.

Т а б л и ц а 15

Сравнение межатомных расстояний М-М (Å) для 22-электронного аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ полученных по данным EXAFS, PCA и из квантово-химических расчетов методом DFT

	<i>ос</i> - $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$		PCA [186]
	EXAFS	DFT [186]	
$R_{\text{Mo-Mo}}$	2.776	<2.783>	–
$R_{\text{Mo-Re}}$	2.688	<2.683>	–
$R_{\text{Re-Re}}$	2.634	<2.645>	–
$R_{\text{M-M}}$	<2.693>	<2.693>	2.6494(9)

Т а б л и ц а 16

Сравнение межатомных расстояний М-М (Å) для 22-электронного аниона $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ полученных по данным EXAFS, PCA и из квантово-химических расчетов методом DFT

	<i>цис</i> - $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$		<i>транс</i> - $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$		PCA
	EXAFS	DFT	EXAFS	DFT	
$R_{\text{Mo-Mo}}$	2.784	2.837	–	–	–
$R_{\text{Mo-Re}}$	2.678	<2.685>	2.671	<2.711>	–
$R_{\text{Re-Re}}$	2.629	<2.648>	2.636	<2.620>	–
$R_{\text{M-M}}$	<2.667>	<2.682>	<2.659>	<2.681>	<2.646(14)>

3.7. Исследование окислительно-восстановительных свойств

Окислительно восстановительные свойства полученных гетерометаллических кластерных комплексов $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ $x = 1, 2, 3$ были изучены методом ЦВА (рис. 55).

Вольтамперограмма для кластера $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{7-}$ в электрохимическом окне ацетонитрила содержит два электрохимических перехода (рис. 55, красная линия). Площади катодных и анодных пиков полученных переходов близки, однако, ΔE процессов составляют 0.147 и 0.096 В, соответственно, что говорит о квазиобратимом характере электрохимических реакций. Стоит отметить, что большие значения ΔE , чем характерные для обратимых одноэлектронных переходов (0.059 В), наблюдаются для многих

кластерных комплексов, в том числе и для приведенных в таблице гомометаллических кластеров $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($\Delta E = 0.9 - 0.134 \text{ В}$) [200] и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($\Delta E = 0.11 \text{ В}$). Это может быть связано с медленным изменением геометрии кластерных комплексов по сравнению со скоростью электрохимической реакции. Правый от нуля потенциала переход в цикловольтаммограмме $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ был отнесен к одноэлектронному окислению $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (23 КСЭ) \leftrightarrow $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ (22 КСЭ). Переход слева от нуля потенциала, соответственно, относится к восстановлению $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (23 КСЭ) \leftrightarrow $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ (24 КСЭ). Значения потенциалов полувольты $E_{1/2}$ для всех рассматриваемых переходов приведены в табл. 17.

Вольтамперограммы для кластерных комплексов $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ и $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ кластерных комплексов рассматривались аналогично. Отнесение полученных переходов к изменениям зарядового состояния кластерного аниона и значения $E_{1/2}$ приведены в табл. 17. Переход для кластерного комплекса $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ со значением $E_{1/2} = -0.870 \text{ В}$ был определен как квазинеобратимый из-за большой разницы катодного и анодного токов. Кроме того, видно, что интенсивности токов данного перехода существенно превышают токи соседних переходов этого кластерного аниона, что может говорить о процессе, включающем несколько последовательных одноэлектронных реакций, неразрешенных из-за близких значений их потенциалов.

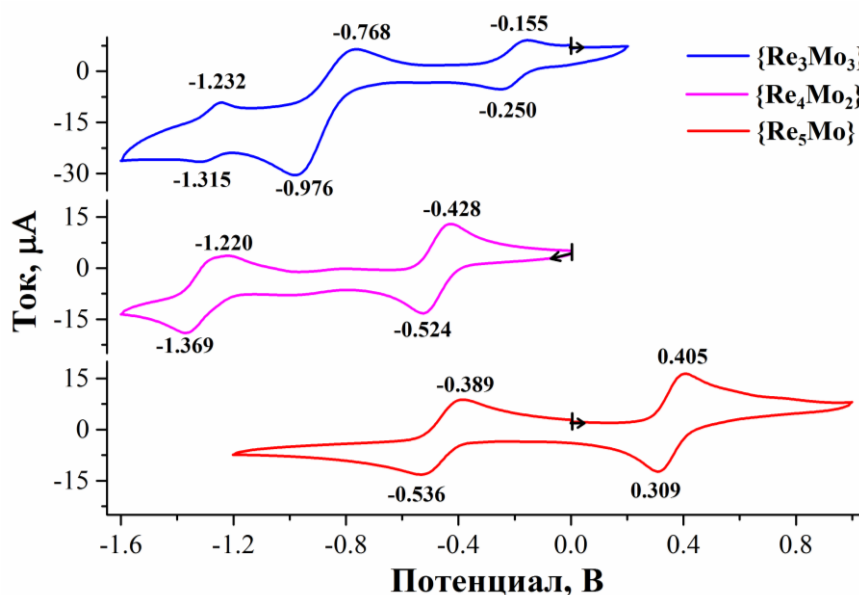


Рис. 55. ЦВА для $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ $x = 1, 2, 3$ в ацетонитриле (электрод сравнения - Ag/AgCl), скорость развертки 0.2 В/сек .

Потенциалы $E_{1/2}$ из данных ЦВА для кластеров типа $\{M_6Se_8\}$ ($M = Re, Mo$; потенциалы нормализованы относительно $Ag/AgCl/3.5 M KCl$ электрода). Заряды кластерных анионов соответствующие окислительно-восстановительному переходу приведены в скобках

Анион (растворитель)\ число КСЭ	20/21	21/22	22/23	23/24
$[Re_6Se_8(CN)_6]$ (CH_3CN) [201]	–	–	–	0.125 (3-/4-)
$[Re_5MoSe_8(CN)_6]$ (CH_3CN)			0.357 (3-/4-)	-0.462 (4-/5-)
$[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]$ (CH_3CN)	–	–	-0.476 (4-/5-)	-1.294 (5-/6-)
$[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]$ (CH_3CN)	–	-0.202 (4-/5-)	-0.870 (5-/6-)	-1.270 (6-/7-)
$[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]$ (ДМФА) [186]		-0.325 (4-/5-)	-0.818 (5-/6-)	-1.410 (6-/7-)
$[Mo_6Se_8(CN)_6]$ (H_2O) [200]	-0.647 (6-/7-)	-1.081 (7-/8-)	-1.574 (8-/9-)	–

Потенциалы перехода между 23/34-электронными кластерными аниона в случае гетерометаллических анионов сильно смещены в сторону меньших значений по сравнению с переходом для рениевого кластера $[Re_6Se_8(CN)_6]^{3-/4-}$. С другой стороны, переходы между 21/22 и 22/23-электронными кластерными анионами смещены в сторону больших значений $E_{1/2}$ по сравнению с переходами в молибденовом кластере $[Mo_6Se_8(CN)_6]^{7-/8-/9-}$.

Последовательная замена атомов рения на атомы молибдена в кластерном ядре цианокомплексов $[Re_{6-x}Mo_xSe_8(CN)_6]^{n-}$ приводит к увеличению заряда изоэлектронных анионов и появлению дополнительных (по сравнению с $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$) переходов, отвечающих за окисление кластерных комплексов. Потенциалы окисления электроноточных анионов при увеличении атомов молибдена сильно смещаются в область отрицательных значений, что приводит к тому, что в содержащей окислитель среде, например, на воздухе, гетерометаллические кластерные комплексы стабильны в электронодефицитном состоянии и содержат 21, 22 и 23 КСЭ.

3.8. Электронные спектры поглощения

ЭСП солей гетерометаллических кластерных анионов $[Re_{6-x}Mo_xSe_8(CN)_6]^{n-}$ ($x = 1, 2, 3$) с разным зарядом были зарегистрированы в водных растворах и ацетонитриле (рис.

56). ЭСП для солей $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ ($x = 1, 2, 3$) сняты в ацетонитриле. Спектры для солей $\text{K}_5[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ ($x = 1, 2, 3$) сняты в водном растворе. Анионы $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{6-}$ и $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{6-}$ 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. По данным ЭСП кластерный анион $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ в воде не восстанавливается NaBH_4 .

Спектры гетерометаллических кластерных анионов $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($x = 1, 2, 3$) содержат полосы поглощения в УФ области с высокими значениями экстинкции $35\ 000 - 50\ 000\ \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Положение максимума полосы поглощения в УФ области слабо зависит от состава кластерного ядра. Известно, что для кластера $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ данный максимум находится на 230 нм. Он смещается в более длинноволновую область при увеличении числа атомов молибдена в кластерном ядре (232 нм для $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, 238 нм для $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и 244 нм для $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$). Положение данного максимума слабо зависит от заряда аниона (238 нм для $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow 236$ нм для $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-} \rightarrow 235$ нм $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{6-}$).

ЭСП всех гетерометаллических кластерных анионов с зарядом 4- содержат полосы поглощения в видимой области спектра с максимумом на 562-563 нм. Также в спектрах наблюдаются менее интенсивные полосы поглощения, число, положение и коэффициент экстинкции которых различаются для анионов с разным соотношением металлов в кластерном ядре. При переходе к анионам с зарядом 5- и 6- полосы поглощения в видимой области смещаются в коротковолновую область (563 нм для $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow 548$ нм $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-} \rightarrow 518$ нм $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{6-}$). Аналогичное смещение наблюдается для ренийевого кластерного аниона (605 нм для $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow 440$ нм для $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ [202]). Это изменение ЭСП в видимой области коррелирует с изменением цвета растворов при изменении заряда кластерного аниона для комплексов $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$, $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ и $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ (табл. 18).

В ближней ИК области (700 – 1000 нм) в спектрах электронодефицитных кластерных комплексов: $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-/5-/6-}$ (21/22/23 КСЭ), $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-/5-}$ (22/23 КСЭ) и $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (23 КСЭ) наблюдаются широкие полосы поглощения. Что также характерно для 23-электронного кластера $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ [202].

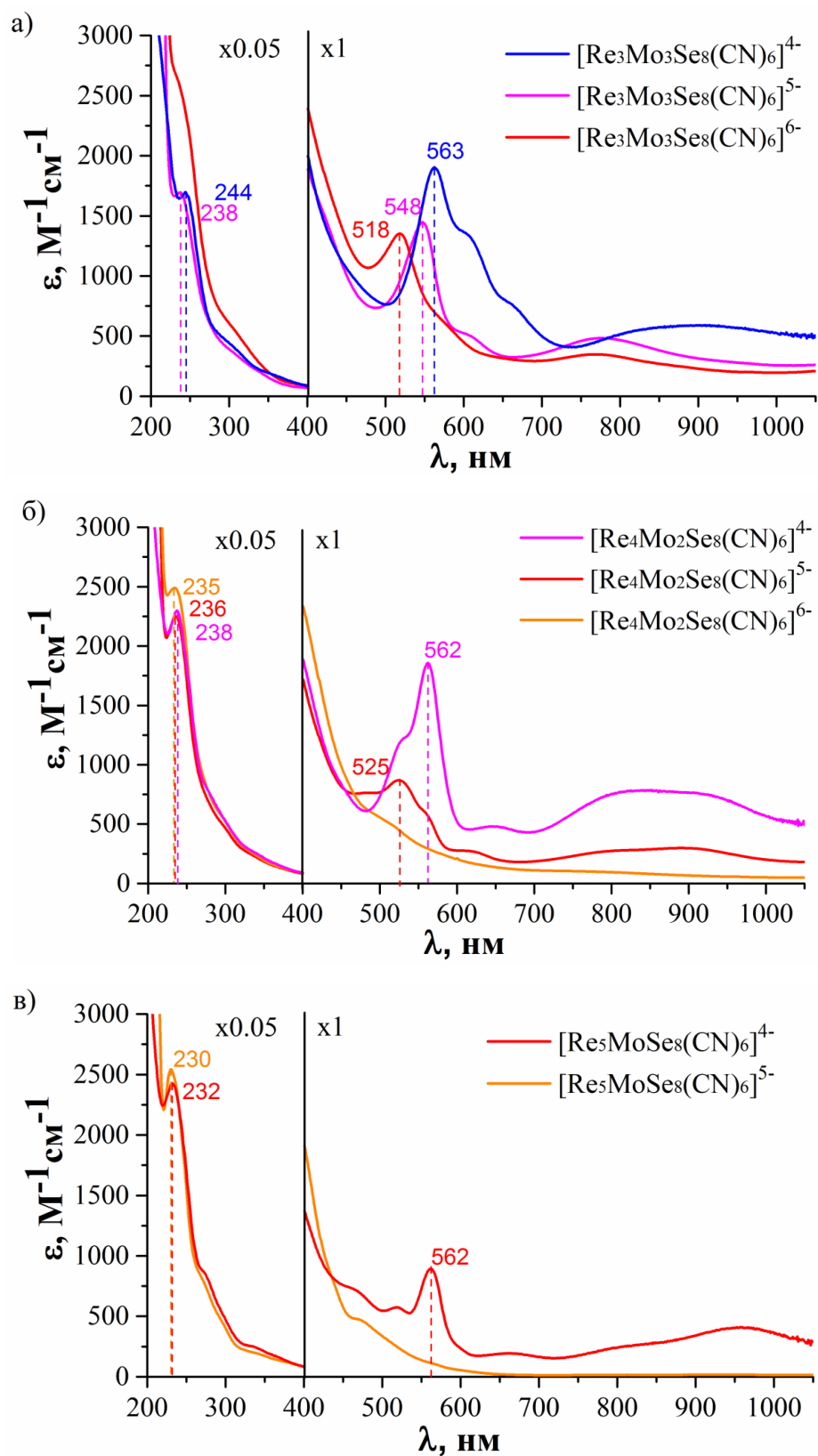










Рис. 56. ЭСП растворов солей кластерных анионов: $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($n = 4 - 6$) (а); $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($n = 4 - 6$) (б); $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($n = 4, 5$) (в).

Заряд аниона, число КСЭ и цвета растворов солей гетерометаллических кластерных анионов

Заряд аниона	$[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})]^{n-}$			$[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})]^{n-}$			$[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})]^{n-}$	
	4-	5-	6-	4-	5-	6-	4-	5-
КСЭ	21	22	23	22	23	24	23	24
Цвет раствора								

Таким образом, спектры поглощения гетерометаллических 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. ЭСП электроноточных кластерных комплексов не содержат полос поглощения в ближней ИК области. Можно предположить, что эти полосы поглощения отвечают электронным переходам на незаполненные орбитали (соответствующие ВЗМО и ВЗМО-1 для электроноточных анионов) с нижележащих орбиталей. Так как полосы поглощения в УФ области имеют высокую экстинкцию, а положение максимумов слабо зависит от состава и зарядового состояния кластера, вероятно, эти полосы соответствуют большому числу переходов с нижележащих связующих орбиталей на свободные разрыхляющие орбитали.

3.9. Взаимодействие цианокластеров с аминоккомплексами переходных металлов

В литературном обзоре рассмотрены примеры взаимодействия октаэдрических цианокластеров с катионами переходных и постпереходных металлов с образованием полимерных соединений. Заряд октаэдрического цианокластера, как правило, оказывает сильное влияние на тип связности и размерность образующихся координационных полимеров. Наиболее близкий к исследуемым в данной работе кластерным комплексам пример – взаимодействие гетерометаллического кластерного аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6]^{6-}$ с аминоккомплексами кадмия и цинка, при этом образуются соединения со структурой берлинской лазури [162, 163].

Полученный нами селенидный анион $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ в водном растворе и растворах аммиака устойчив с зарядом 5–, такой заряд достаточно редко встречается среди цианокластерных анионов и может приводить к образованию соединений с другой топологией каркаса. Поэтому мы исследовали взаимодействие солей цианокластера

$[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ с аминоккомплексами переходных металлов с целью определить влияние заряда аниона на строение координационных полимеров.

Как и большинство цианокомплексов, анионы $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ образуют мало-растворимые соединения с катионами переходных металлов. В данной работе для получения монокристаллов мы использовали метод встречной диффузии растворов в узких трубочках. Было найдено, что взаимодействие водно-аммиачного раствора солей кобальта (II) и никеля (II) с водным раствором $\text{K}_5[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию изоструктурных координационных полимеров со слоистым строением и формулой $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]_4[\{\text{M}(\text{NH}_3)_2\}\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}$ (**19**), Ni (**20**)). Полученные соединения оказались неустойчивы и на воздухе быстро теряли координированные молекулы аммиака и сольватные молекулы воды с образованием аморфного продукта.

Полимерные слои $[\{\text{M}(\text{NH}_3)_2\}\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2]^{8-}_{\infty}$ в структурах **19** и **20** представляют собой четырехсвязные сетки с топологией *sql*. Строение полимерного слоя представлено на рис. 57.

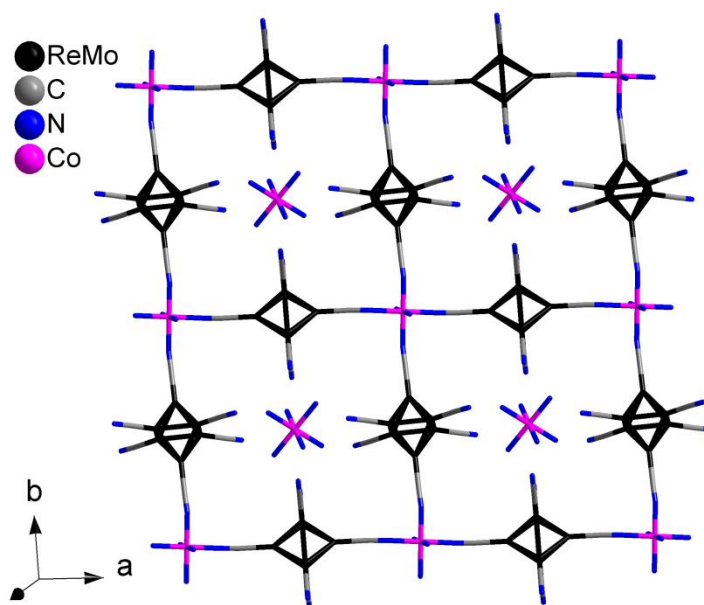


Рис. 57. Фрагмент полимерного слоя $[\{\text{Co}(\text{NH}_3)_2\}\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2]^{8-}_{\infty}$ в структуре **19**.

Слоистые соединения встречаются среди координационных полимеров на основе гомометаллических кластерных комплексов рения. Например, соединения состава $\text{Cs}_2\text{M}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cd}$) образованы гофрированными слоями $[\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]^{2-}_{\infty}$, где и кластер и катион металла образуют четырехсвязные узлы квадратной сетки [159]. Слоистая структура топологии *hcb* была обнаружена для соединения $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$, где два катиона марганца образуют

узел трехсвязной сетки состава $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_3]^{4+}$ [203]. Слоистая структура также характерна для соединения на основе $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и катионов триметиллолова $[\text{SnMe}_3]^+$. Например, в соединениях $[(\text{SnMe}_2)_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{SnMe}_3\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ и $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3(\text{OH})_2][\{\text{Me}_3\text{Sn}\}_3\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]_3$ кластерный комплекс образует четырехсвязные узлы полимерного слоя [204, 205].

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 аниона соли кадмия (II). В случае ацетата кадмия образуются кристаллы соединения $[\{\text{Cd}(\text{NH}_3)_5\}_2\{\text{Cd}(\text{NH}_3)_4\}_3[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**14**) с цепочечным строением.

Полимерные цепочки образованы кластерными анионами и амминокомплексами кадмия $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, координированными к цианогруппам аниона, находящимся в цис-положении. Такой тип координации приводит к формированию изогнутой цепочки (рис. 58). Кристаллы **14** также оказались не устойчивы, на воздухе быстро теряя кристалличность.

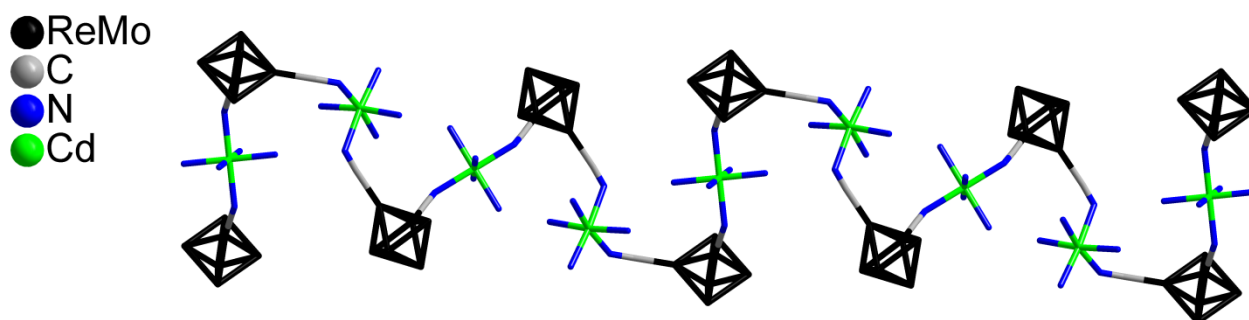


Рис. 58. Упрощенное строение полимерной цепочки структуры **14**, атомы водорода, селена и терминальные цианиды и группы $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ не показаны.

Использование реакции хлорида кадмия (II) привело к образованию двух типов кристаллов: пластинчатых кристаллов соединения **14** и призматических кристаллов соединения $[\{\text{Cd}(\text{NH}_3)_4\}_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]\text{Cl}$ (**15**). Добавление к водно-аммиачному раствору ацетата кадмия избытка хлорида калия приводило к преимущественному образованию соединения **15**. При использовании других галогенидов калия были получены изоструктурные **15** соединения $[\{\text{Cd}(\text{NH}_3)_4\}_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]\text{Br}$ (**16**) и $[\{\text{Cd}(\text{NH}_3)_4\}_3\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]\text{I}$ (**17**). Использование роданида калия приводило к образованию соединения $[\{\text{Cd}(\text{NH}_3)_4\}_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})]\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ (**18**). Особенности

строения соединения **18** рассмотрены в разделе «Описание строения полученных соединений».

Соединения **15** – **17** имеют каркасное строение. Кластерный анион является шестисвязным узлом, амминокомплексы кадмия формируют ребра каркаса (рис.59). Каркасы в структурах **15** – **17** 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 аминогрупп, координированных к катионам кадмия, и галогенид-аниона (рис. 60).

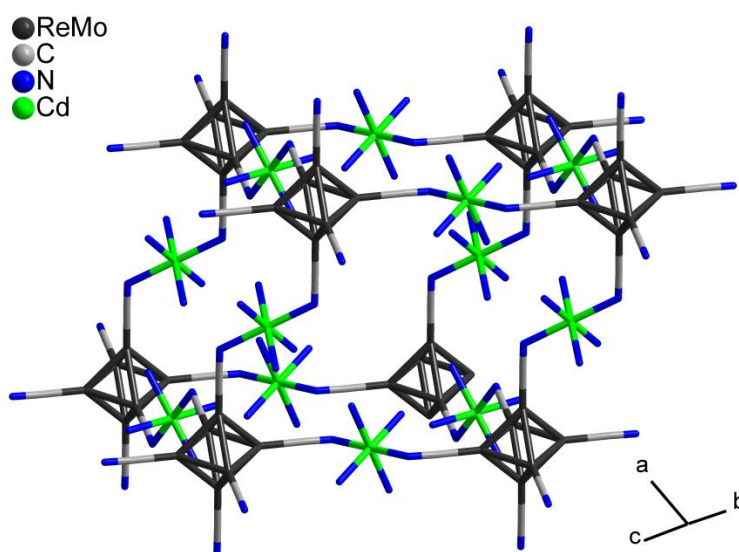


Рис. 59. Упрощенное строение фрагмента каркаса **15**, атомы селена и водорода не показаны.

Расстояния $N \cdots X$ в структурах **15** – **17** составляют 3.334(6) Å ($X = Cl$), 3.468(3) Å ($X = Br$), 3.641(6) Å ($X = I$). Полученные расстояния согласуются с известными в литературе для соединений с водородной связью $NH \cdots X$ [206]. Расстояние между донором и акцептором водородной связи увеличивается с увеличением радиуса галогенид-аниона ($R = 1.81$ Å, 1.96 Å и 2.20 Å для хлорид-, бромид- и иодид-аниона, соответственно [207]). Размер галогенид-аниона также влияет на величину параметров элементарной ячейки структур соединений **15–17**. Параметр a кристаллической структуры увеличивается с 15.0363(8) до 15.3596(15) при переходе от хлорид-аниона к иодид-аниону, параметр c при этом меняется слабо (табл. П4, П5 Приложения).

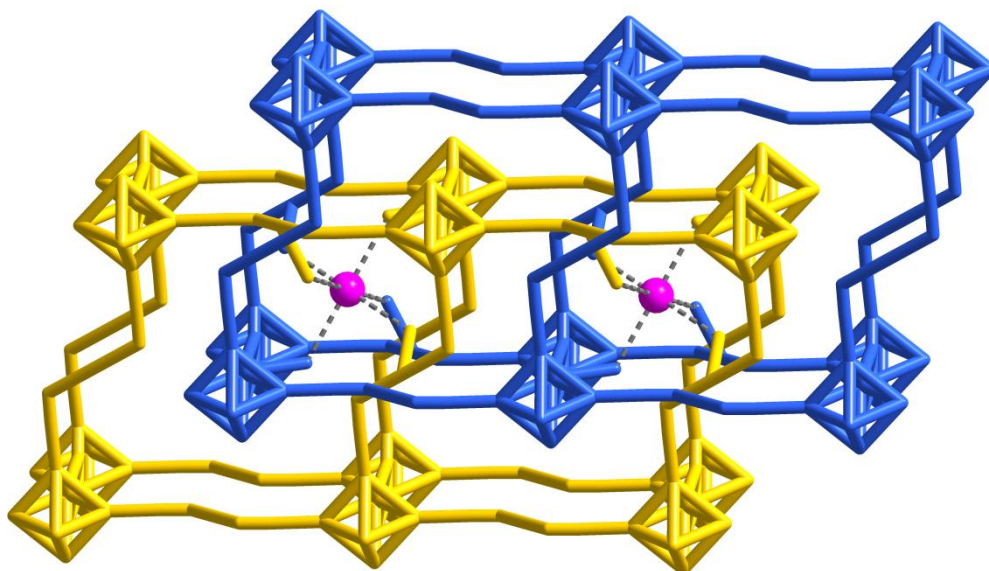


Рис. 60. Упрощенное строение взаимопроникающих каркасов **15**, часть атомов азота аминогрупп, атомы селена и водорода не показаны. Синим и желтым цветом обозначены разные каркасы, розовым изображены хлорид-анионы.

Взаимопроникающие каркасы аналогичной топологии известны для моноядерных цианометаллатов $\text{Rb}[\text{Cd}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_3]$ [208]. Среди кластерных комплексов схожие структуры известны для $[\text{SnMe}_3]_3[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ [209] и $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4]_3[\text{W}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 23$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) [210]. Каркасы в этих структурах не заряжены и не содержат дополнительных ионов, компенсирующих заряд.

Соединения **15** – **18** могут быть получены в препаративных количествах при смешивании растворов соли кластера и раствора, содержащего ацетат кадмия и избыток галогенида калия при высоких содержаниях аммиака. При медленном испарении аммиака осаждаются мелкокристаллические порошки **15** – **18**, которые устойчивы на воздухе и не выветриваются в течение суток.

Рассмотрим некоторые свойства твердых образцов соединений на примере соединения **17**. Термогравиметрический анализ для **17** показал, что удаление молекул аммиака осуществляется плавно, в интервале температур 80-280°C (рис. 61).

Оказалось, что полученные соединения теряют часть молекул аммиака при отжиге на воздухе, при этом происходит частичная аморфизация образца и смещение рефлексов в область больших углов 2θ , что связано с уменьшением параметров элементарной ячейки. При выдерживании отожженного образца в парах аммиака положение рефлексов возвращается к начальным значениям. Выдерживание отожженных образцов в парах гидразина также приводит к восстановлению кристалличности. На рис. 62 приведены

дифрактограммы для образца соединения **17** после отжига на воздухе в течение нескольких минут при различных температурах и после выдерживания отожженного образца в парах аммиака и гидразина.

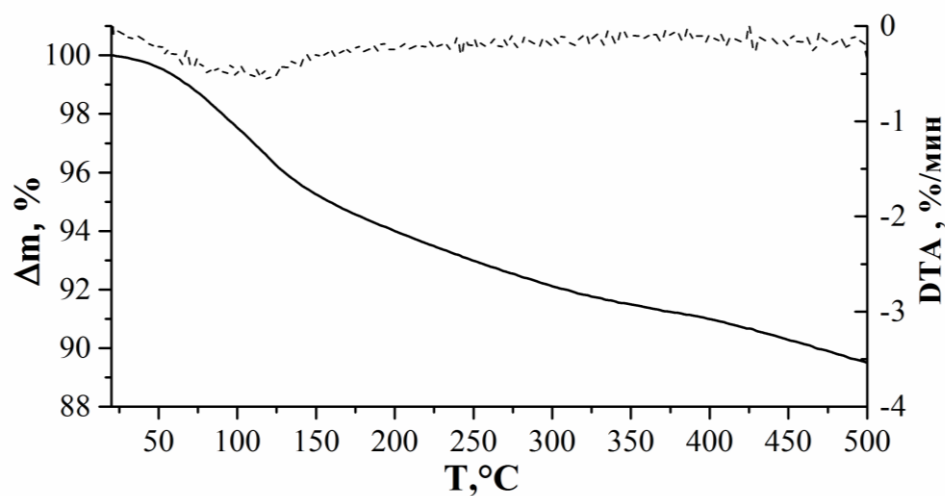


Рис. 61. Термограмма для кристаллов **17**.

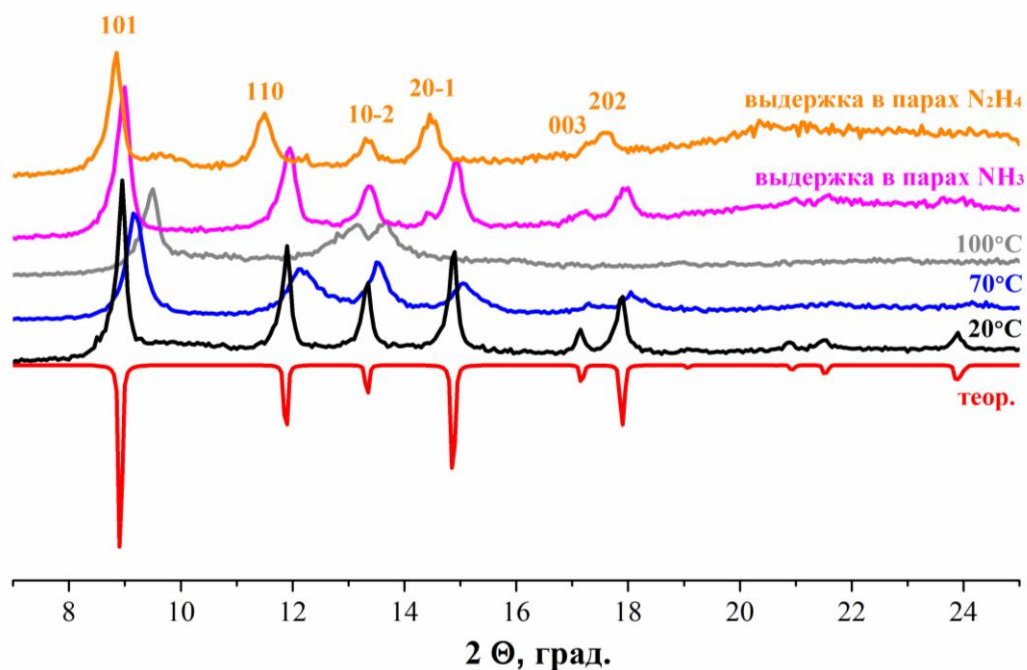


Рис. 62. Дифрактограммы для образца $\{[Cd(NH_3)_4]_3Re_3Mo_3Se_8(CN)_6\}I$ (**17**) после отжига при различных температурах и выдержки в парах аммиака и гидразина.

Спектры диффузного отражения в координатах Кубелки-Мунка для образцов после отжига и выдерживания в парах аммиака и гидразина содержат полосы в видимой области спектра (рис. 63).

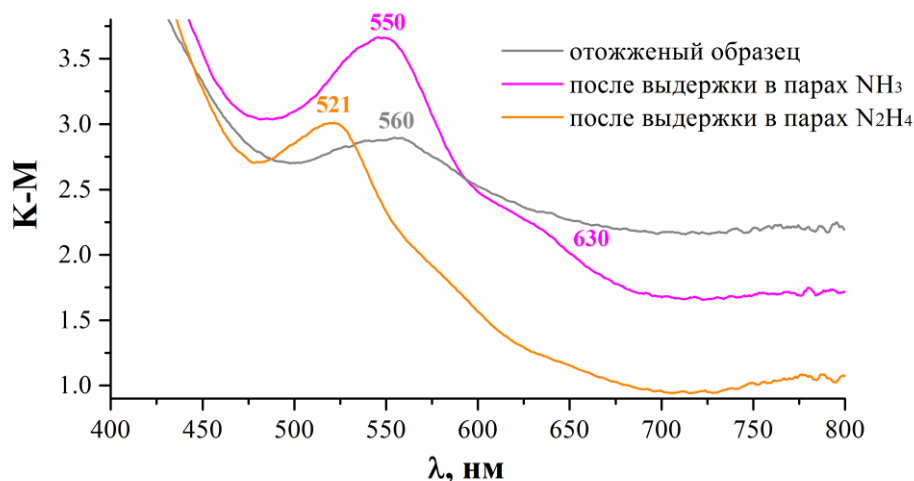


Рис. 63. Спектры диффузного отражения для образцов соединения **17** в видимой области.

Максимумы полос поглощения в видимой области спектра соответствуют аналогичным максимумам поглощения в ЭСП для кластерного аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ с разным зарядом в растворах (табл. 19). Изменение окраски твердых образцов при отжиге и выдерживании в парах азотсодержащих газов приведены на рис. 64.



Рис. 64. Изменение цвета отожженного образца **17** при выдерживании в парах аммиака и гидразина.

Т а б л и ц а 19

Значения максимумов полос поглощения в спектрах диффузного отражения твердых образцов **17** и в ЭСП для кластерных анионов $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ с разным зарядом n в растворе

	Отожженный образец	После обработки NH_3	После обработки N_2H_4
Максимум полосы	560 нм	550 нм	521 нм
	$[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ в растворе	$[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ в растворе	$[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{6-}$ в растворе
Максимум полосы	563 нм	548 нм	518 нм

Изменение цвета твердых образцов **17** при отжиге и выдерживании в парах азотсодержащих соединений было отнесено к окислительно-восстановительным превращениям кластерного аниона без разрушения полимерной структуры образца.

По результатам проведенного исследования было показано, что заряд кластерного аниона в растворе влияет на строение образующихся соединений. При взаимодействии анионов $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6]^{6-}$ и $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$, имеющих одинаковую геометрию, но различный заряд, с аминокомплексом кадмия в первом случае образуется каркасная структура типа берлинской лазури, во втором – координационный полимер цепочечного строения. Наличие в реакционной смеси галогенид-анионов приводит к радикальному изменению предпочитаемой топологии. Образование большого числа водородных связей между атомами водорода аминогрупп и галогенид-анионами стабилизирует образование вложенных трехмерных каркасов. Окислительно-восстановительные переходы кластера $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ происходят без существенного искажения его геометрии. Поэтому обратимое окисление/восстановление аниона в составе каркасной полимерной структуры осуществляется без ее разрушения, что является редким явлением в химии координационных полимеров.

3.10. Замещение цианидных лигандов

Как отмечено в литературном обзоре, октаэдрические кластерные комплексы с апикальными галогенидными лигандами являются удобными реагентами для реакций лигандного замещения.

Гетерометаллические кластерные комплексы с ядрами $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Q}_8\}$ Q = S, Se образуются в расплаве цианида калия и получены только с цианидными лигандами. К настоящему времени примеров замещения цианидных лигандов в высоковалентных кластерных комплексах в литературе нет, что значительно сужает область возможного применения гетерометаллических кластеров. С другой стороны, примеры замещения цианидных лигандов для моноядерных комплексов переходных металлов известны [211-213], что говорит о том, что такое замещение в принципе возможно.

Исследовались разные подходы к замещению и было найдено, что замещение цианидных лигандов в кластерных комплексах $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($x = 3, 4$) возможно в сольвоотермальных условиях в смеси растворителей. Взаимодействие кластерных солей $\text{K}_5[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ с 4-третбутилпиридином в смеси вода-ацетонитрил при нагревании до 160°C приводит к образованию кристаллов $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{tbp})_6]$ (**21**) и $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{tbp})_6]$ (**22**), соответственно. Для успешного протекания реакции необходим большой избыток третбутилпиридина и смесь вода-ацетонитрил, в соотношении 1/1. В ходе реакции происходит замещение всех шести ци-

анидных групп и образование нейтральных комплексов. Исходные соли кластеров содержат 22 КСЭ, в то время как продукты замещения содержат 23 и 24 КСЭ соответственно, что означает, что в ходе реакции протекает восстановление кластерных комплексов. Спектр ЭПР парамагнитного комплекса $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{tbp})_6]$ (**21**) ($g = 2.299$) приведен на рис. 65.

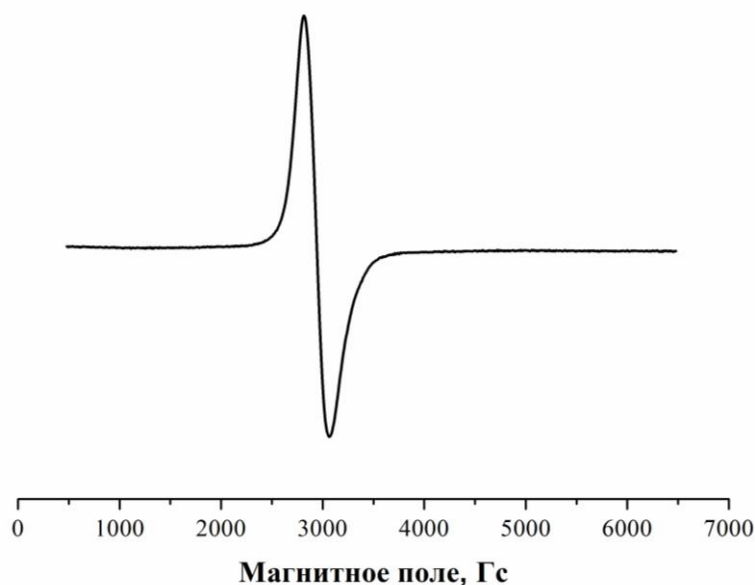


Рис. 65. Спектр ЭПР соединения 21 при 77К.

Аналогичная реакция протекает при взаимодействии соли $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ с трифенилфосфином в смеси вода-ДМФА при нагреве до 160°C . Полное замещение цианогрупп приводит к образованию электроноточного нейтрального комплекса $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]$ (**23**).

Таким образом, замещение цианидных лигандов в гетерометаллических кластерных комплексах $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ и $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ было успешно осуществлено в условиях сольвотермального синтеза, что открывает возможности получения новых комплексов с гетерометаллическими ядрами и дальнейшего развития химии таких комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа выполнена в области активно развивающегося направления кластерной координационной химии – химии октаэдрических кластерных комплексов. Учитывая особенности строения кластерных комплексов, идея «замещения» атомов металла в кластерном ядре представляется перспективным инструментом для модификации физико-химических свойств кластеров. До начала данного исследования в литературе были представлены только немногочисленные примеры работ, посвященных в основном синтезу и изучению строения гетерометаллических соединений. Основной сложностью, мешающей дальнейшему развитию данного направления, являлось образование и сокристаллизация нескольких гетерометаллических кластерных комплексов разного состава. Способы выделения таких гетерометаллических кластерных комплексов в виде индивидуальных соединений в литературе ранее не освещались. Сложность получения гетерометаллического кластера в виде индивидуальных растворимых соединений затрудняла изучение их свойств и строения. Эта проблема была успешно решена в представленной работе на примере гетерометаллических Re/Mo кластеров, что позволило изучить строение, спектроскопические характеристики и окислительно-восстановительные свойства индивидуальных гетерометаллических кластерных комплексов $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($x = 1, 2, 3$).

Разработанные подходы для получения и разделения носят общий характер и могут быть использованы при изучении реакций высокотемпературного синтеза других гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов и для получения широкого круга гетерометаллических соединений переходных металлов. Планируется дальнейшее развитие подходов по совместному использованию методов РСА, EXAFS и ЯМР-спектроскопии, расчетов геометрии и электронной структуры в рамках DFT для исследования строения и состава гетерометаллических кластерных соединений.

Настоящее исследование открыло серию Re/Mo кластеров, способных к нескольким последовательным электрохимическим переходам в узком окне потенциала, сопровождающимся изменением оптического спектра кластерного комплекса. Кластеры, обладающие такими обратимыми переходами с изменением цвета, представляют интерес в области электрохимически активных материалов и могут быть использованы для создания сенсоров.

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. Найдены экспериментальные условия разделения кластерных анионов $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и 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 $\text{Re}-\text{Re}$ 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.

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 синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ, а также к.ф.-м.н. Рыжикова М.Р. (ИНХ СО РАН) за квантово-химические расчеты, к.ф.-м.н. Яншолу В.В. (МТЦ) и Джахан Ф. (CRMPO, Ренн) за масс-спектрометрический анализ, к.х.н. Пирязева Д.А. (ИНХ СО РАН), к.х.н. Самсоненко Д.Г. (ИНХ СО РАН), Лемуан П. и Дорсет В. из центра дифрактометрии CDIFX за рентгеноструктурный анализ, к.ф.-м.н. Кучумова Б.М, Готефанджеас Ф. (ICSR, Ренн) и Лоик Дж. (ICSR, Ренн) за ЭДА, Престипино К. за EXAFS-измерения, Орионе К. (ICSR, Ренн) за ЯМР, к.х.н. Плюснину П.Е. (ИНХ СО РАН) за результаты термогравиметрического анализа, Гужон Т. (ICSR, Ренн) за спектры ЭПР, Юшину И.В. (ИНХ СО РАН) за спектры отражения, Алферову Н.И. (ИНХ СО РАН) за ИК-спектры, Эскаделиас М. (ICSR, Ренн) за CHN-анализ. 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 CDIFX института химических наук г. Ренна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotton F.A. Transition-metal compounds containing clusters of metal atoms // *Q. Rev., Chem. Soc.* – 1966. – V.20. – N.3. – P. 389-401.
2. Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Соколов М.Н., Федин В.П. Халькогенидные кластеры металлов 5-7 групп // *Успехи химии.* – 2007. – Т.76. – №.6. – С. 571-595.
3. Perrin A., Perrin C. The molybdenum and rhenium octahedral cluster chalcogenides in solid state chemistry: From condensed to discrete cluster units // *C. R. Chimie.* – 2012. – V.15. – N.9. – P. 815-836.
4. Sokolov M.N., Naumov N.G., Samoylov P.P., Fedin V.E. Clusters and cluster assemblies // *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)* ed. by Reedijk J. and Poeppelemeier K. – Amsterdam, 2013. – P. 271-310.
5. Chevrel R., Sergent M., Prigent J. Sur de nouvelles phases sulfurées ternaires du molybdène // *J. Solid State Chem.* – 1971. – V.3. – N.4. – P. 515-519.
6. Bronger W. Ternary sulfides - model compounds for the correlation of crystal-structure and magnetic-properties // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1981. – V.20. – N.1. – P. 52-62.
7. Cordier S., Molard Y., Brylev K., Mironov Y., Grasset F., Fabre B., Naumov N. Advances in the engineering of near infrared emitting liquid crystals and copolymers, extended porous frameworks, theranostic tools and molecular junctions using tailored Re_6 cluster building blocks // *J. Clust. Sci.* – 2015. – V.2015. – P. 53-81.
8. Cordier S., Grasset F., Molard Y., Amela-Cortes M., Boukherroub R., Ravaine S., Mortier M., Ohashi N., Saito N., Haneda H. Inorganic molybdenum octahedral nanosized cluster units, versatile functional building block for nanoarchitectonics // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* – 2015. – V.25. – N.2. – P. 189-204.
9. Krasilnikova A.A., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Kirilova I.A., Khripko O.P., Zubareva K.E., Khripko Y.I., Podorognaya V.T., Shestopalova L.V., Fedorov V.E., Mironov Y.V. Prospects of molybdenum and rhenium octahedral cluster complexes as X-ray contrast agents // *J. Inorg. Biochem.* – 2015. – V.144. – P. 13-17.
10. Kumar P., Kumar S., Cordier S., Paofai S., Boukherroub R., Jain S.L. Photoreduction of CO_2 to methanol with hexanuclear molybdenum $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ cluster units under visible light irradiation // *RSC Adv.* – 2014. – V.4. – N.20. – P. 10420-10423.
11. Barras A., Cordier S., Boukherroub R. Fast photocatalytic degradation of rhodamine B over $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{N}_3)_6]^{2-}$ cluster units under sun light irradiation // *Appl. Catal., B.* – 2012. – V.123-124. – P. 1-8.

12. Llusar R., Uriel S. Heterodimetallic chalcogen-bridged cubane-type clusters of molybdenum and tungsten containing first-row transition metals // *Eur.J. Inorg. Chem.* – 2003. – N.7. – P. 1271-1290.
13. Гушин А.Л., Ларичева Ю.А., Соколов М.Н., Llusar R. Трех- и четырехъядерные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама: на пути к новым материалам и катализаторам // *Успехи химии.* – 2018. – Т.87. – №.7. – С. 670-706.
14. Hernandez-Molina R., Sykes A.G. Chalcogenide-bridged cuboidal clusters with M_4Q_4 ($M = Mo, W; Q = S, Se, Te$) cores // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1999. – N.18. – P. 3137-3148.
15. Perrin A., Sergent M., Fischer O. New compounds of the type $Mo_2Re_4X_8$ ($M = S, Se$) containing octahedral Mo_2Re_4 clusters // *Mater. Res. Bull.* – 1978. – V.13. – N.4. – P. 259-264.
16. Honle W., Flack H.D., Yvon K. Single-crystal x-ray study of Mo_6Se_8 -type selenides containing partially substituted $(Mo,Me)_6$ clusters ($Me = Ru, Re$) // *J. Solid State Chem.* – 1983. – V.49. – N.2. – P. 157-165.
17. Berry F.J., Gibbs C.D. Synthesis of metal molybdenum tellurides of composition $Mo_{6-x}M_xTe_8$ ($M = Ru$ or Rh) // *Dalton Trans.* – 1991. – N.1. – P. 57-59.
18. Berry F.J., Gibbs C.D., Greaves C. Structural-properties of the molybdenum ruthenium telluride of composition $Mo_{4.5}Ru_{1.5}Te_8$ // *J. Solid State Chem.* – 1991. – V.92. – N.1. – P. 148-153.
19. Perrin A., Chevrel R., Sergent M., Fischer O. Synthesis and electrical-properties of new chalcogenide compounds containing mixed $(Mo,Me)_6$ octahedral clusters ($Me=Ru$ or Rh) // *J. Solid State Chem.* – 1980. – V.33. – N.1. – P. 43-47.
20. Neuhausen J., Finckh E.W., Tremel W. $Nb_xRu_{6-x}Te_8$, new chevrel-type clusters containing niobium and ruthenium // *Inorg. Chem.* – 1996. – V.35. – N.19. – P. 5622-5626.
21. Tulskey E.G., Long J.R. Heterometal substitution in the dimensional reduction of cluster frameworks: Synthesis of soluble $[Re_{6-n}Os_nSe_8Cl_6]^{(4-n)-}$ ($n=1-3$) cluster-containing solids // *Inorg. Chem.* – 2001. – V.40. – N.27. – P. 6990-7002.
22. Brylev K.A., Naumov N.G., Kozlova S.G., Ryzhikov M.R., Kim S.J., Kitamura N. Synthesis and structures of new octahedral heterometal rhenium-osmium cluster complexes // *Коорд. химия.* – 2012. – Т.38. – №.3. – С. 194-201.
23. Artemkina S.B., Naumov N.G., Kondrakov K.N., Virovets A.V., Kozlova S.G., Fedorov V.E. Cluster complexes with the novel heterometallic cluster core $\{Mo_5NbI_8\}$: synthesis, excision reactions, and crystal structures // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2010. – V.636. – N.3-4. – P. 483-491.
24. Артемкина С.Б., Тарасенко М.С., Вировец А.В., Наумов Н.Г. Гетерометаллические кластерные комплексы с ядром $\{Mo_5NbI_8\}$: синтез и

- строение $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{Cl}_6]$ и $(4\text{-MePyH})_5[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$ // Коорд. химия. – 2012. – Т.38. – №.4. – С. 269-275.
25. Hodali H.A., Hung H.Y., Shriver D.F. Mass spectroscopic evidence for the formation of mixed-metal octahedral clusters $[\text{Mo}_n\text{W}_{6-n}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ // Inorg. Chim. Acta. – 1992. – V.198. – P. 245-248.
 26. Bruckner P., Peters G., Preetz W. Preparation of ^{19}F NMR spectroscopic evidence and study of the formation of metal-mixed cluster anions $(\text{Mo}_{6-n}\text{W}_n\text{Cl}_8^{\text{I}}\text{F}_6^{\text{a}})^{2-}$, $n=0-6$ // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1994. – V.620. – N.10. – P. 1669-1677.
 27. Gayfulin Y.M., Naumov N.G., Rizhikov M.R., Smolentsev A.I., Nadolinny V.A., Mironov Y.V. Heterometallic clusters with a new $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$ core: direct synthesis, properties and DFT calculations // Chem. Commun. – 2013. – V.49. – N.85. – P. 10019.
 28. Werner A. Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie: – F. Vieweg und sohn. – 1920. – 458 p.
 29. Cotton F.A. High- and low-valence metal cluster compounds: a comparison // Inorganic Chemistry: Toward the 21st Century / ed. by Chisholm M.H. Washington D.C. – 1983. – P. 209-219.
 30. Sokolov M.N., Abramov P.A. Chalcogenide clusters of Groups 8–10 noble metals // Coord. Chem. Rev. – 2012. – V.256. – N.17. – P. 1972-1991.
 31. Schäfer H., Schnering H.G. Metall-Metall-Bindungen bei niederen Halogeniden, Oxyden und Oxydhalogeniden schwerer Übergangsmetalle Thermochemische und strukturelle Prinzipien // Angew. Chem. – 1964. – V.76. – N.20. – P. 833-849.
 32. Shibahara T., Yamasaki M., Watase T., Ichimura A. Syntheses and electrochemistry of sulfur-bridged incomplete cubane-type mixed-metal clusters of molybdenum(IV) and tungsten(IV). X-ray structures of $[\text{MoW}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3) \cdot 4.9\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{WS}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3) \cdot 4.9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{MoW}_2\text{S}_4(\text{Hnta})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{WS}_4(\text{Hnta})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // Inorg. Chem. – 1994. – V.33. – N.2. – P. 292-301.
 33. Kuwata S., Andou M., Hashizume K., Mizobe Y., Hidai M. Structures and reactivities of diruthenium dithiolene complexes and triruthenium sulfido clusters derived from a hydrosulfido-bridged diruthenium complex // Organometallics. – 1998. – V.17. – N.16. – P. 3429-3436.
 34. Nishioka T., Isobe K. Syntheses and crystal-structures of triangular rhodium and iridium complexes with triply bridging sulfido ligands // Chem. Lett. – 1994. – N.9. – P. 1661-1664.
 35. Hashizume K., Mizobe Y., Hidai M. Preparation of the hydrosulfido-bridged diruthenium complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}(\mu\text{-SH})_2\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}]$ and Its transformation into a cubane-type tetraruthenium sulfido cluster or triangular heterometallic RhRu_2 sulfido cluster // Organometallics. – 1996. – V.15. – N.15. – P. 3303-3309.

36. Kajitani H., Seino H., Mizobe Y. Synthesis of a sulfido-capped trinuclear cluster $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\}_2\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}(\mu^3\text{-S})_2]$ and its reactions at the molybdenum site forming a series of Ir_2MoS_2 clusters // *Organometallics*. – 2007. – V.26. – N.14. – P. 3499-3508.
37. Shibahara T. Cubane and incomplete cubane-type molybdenum and tungsten oxo sulfido clusters // *Adv. Inorg. Chem.* – 1991. – V.37. – P. 143-173.
38. Zhu N.Y., Zheng Y.F., Wu X.T. The designed synthesis and characterization of 2 novel heterometallic trinuclear incomplete cubane-like clusters $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{M}_2\text{CuS}_4)(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) // *Polyhedron*. – 1991. – V.10. – N.23-24. – P. 2743-2755.
39. Jakob S., Strukturen, magnetismus und phasenumwandlungen der Mott-isolatoren $\text{Ga}(\text{M}_{4-x}\text{M}'_x)\text{Q}_8$ und $(\text{M}_{4-x}\text{M}'_x)\text{Q}_4\text{I}_4$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ta}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}; x = 0 - 4$): Ph.D thesis. Ludwig-Maximilians-Universität, München, 2007.
40. Bichler D., Magnetismus und strukturelle Phasenumwandlungen von Verbindungen mit tetraedrischen Metallclustern: Ph.D thesis. Ludwig-Maximilians-Universität, München, 2010.
41. Powell A.V., McDowall A., Szkoda I., Knight K.S., Kennedy B.J., Vogt T. Cation substitution in defect thiospinels: Structural and magnetic properties of $\text{GaV}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$ ($0 \leq x \leq 4$) // *Chem. Mater.* – 2007. – V.19. – N.20. – P. 5035-5044.
42. Bichler D., Johrendt D. Interplay of Magnetism and Bonding in $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$ // *Chem. Mater.* – 2011. – V.23. – N.11. – P. 3014-3019.
43. Perrin C., Chevrel R., Sergent M. New molybdenum rhenium thio compounds with mixed tetrahedral cluster // *J. Solid State Chem.* – 1976. – V.19. – N.3. – P. 305-308.
44. Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Федин В.П., Миронов Ю.И. $\text{Re}_4\text{S}_4\text{Te}_4$ — новый смешанный халькогенид рения, содержащий тетраэдрический Re_4 -кластер // *Журн. структур. хим.* – 1994. – Т.35. – №.1. – С. 157-159.
45. Худорожко Г.Ф., Кравцова Э.А., Мазалов Л.Н., Федоров В.Е., Булушева Л.Г., Асанов И.П., Парыгина Г.К., Миронов Ю.В. Исследование электронного строения полимерных кубанокластерных соединений $\text{Re}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{Te}_4$ методами рентгеновской эмиссионной и рентгеноэлектронной спектроскопии // *Журн. структур. химии.* – 1996. – Т.37. – №.5. – С. 901-906.
46. Perrin C., Chevrel R., Sergent M. Sur un nouveau cluster tetraedrique de molybdene dans les chalcogenures MMo_4S_8 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$), GaMo_4Se_8 et dans les thiochalcogenures MoS ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) // *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C.* – 1975. – V.280. – P. 949.
47. Yaich H.B., Jegaden J.C., Potel M., Sergent M., Rastogi A.K., Tournier R. Nouveaux chalcogénures et chalcologénures à clusters tétraédriques Nb_4 ou Ta_4 // *J. Less-Common Met.* – 1984. – V.102. – N.1. – P. 9-22.
48. Ohki Y., Uchida K., Hara R., Kachi M., Fujisawa M., Tada M., Sakai Y., Sameera W.M.C. Cubane-type $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}$ clusters with first-row groups 4-10 transition-metal

- halides supported by C_5Me_5 ligands on molybdenum // *Chem. Eur. J.* – 2018. – V.24. – N.64. – P. 17138-17147.
49. Herbst K., Monari M., Brorson M. Heterobimetallic, cubane-like Mo_3S_4M' cluster cores containing the noble metals $M' = Ru, Os, Rh, Ir$. Unprecedented tri(μ -carbonyl) bridge between ruthenium atoms in $[{\{(\eta^5-Cp')_3Mo_3S_4Ru\}_2(\mu-CO)_3\}]^{2+}$ // *Inorg. Chem.* – 2001. – V.40. – N.13. – P. 2979-2985.
 50. Herbst K., Rink B., Dahlenburg L., Brorson M. Heterobimetallic cubane-like cluster compounds prepared as the homologous series $[{\eta^5-Cp'}_3Mo_3S_4M'(PPh_3)]^+$ ($M' = Ni, Pd, Pt$). Crystal structures show that platinum is smaller than palladium // *Organometallics.* – 2001. – V.20. – N.17. – P. 3655-3660.
 51. Herbst K., Zanello P., Corsini M., D'Amelio N., Dahlenburg L., Brorson M. A complete family of isostructural cluster compounds with cubane-like M_3S_4M' cores ($M = Mo, W; M' = Ni, Pd, Pt$): Comparative crystallography and electrochemistry // *Inorg. Chem.* – 2003. – V.42. – N.4. – P. 974-981.
 52. Sokolov M., Esparza P., Hernandez-Molina R., Platas J.G., Mederos A., Gavin J.A., Llusar R., Vicent C. Preparation and properties of the full series of cuboidal clusters $[Mo_xW_{4-x}Se_4(H_2O)_{12}]^{n+}$ ($n=4-6$) and their derivatives // *Inorg. Chem.* – 2005. – V.44. – N.4. – P. 1132-1141.
 53. Algarra A.G., Sokolov M.N., Gonzalez-Platas J., Fernandez-Trujillo M.J., Basallote M.G., Hernandez-Molina R. Synthesis, reactivity, and kinetics of substitution in W_3PdSe_4 cuboidal clusters. A reexamination of the kinetics of substitution of the related W_3S_4 cluster with thiocyanate // *Inorg. Chem.* – 2009. – V.48. – N.8. – P. 3639-3649.
 54. Llusar R., Uriel S., Vicent C. Transition metal incorporation into seleno-bridged cubane type clusters of molybdenum and tungsten. X-Ray crystal structures of the first Mo_3CuSe_4 derivatives // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2001. – N.19. – P. 2813-2818.
 55. Hernandez-Molina R., Sykes A.G. Reactions of the heterometallic cuboidal clusters Mo_3MS_4 ($M = Co, Ni, Pd, Cu$) and Mo_3NiSe_4 with CO: electron counts and kinetic thermodynamic studies with $M = Ni, Pd$ // *Coord. Chem. Rev.* – 1999. – V.187. – P. 291-302.
 56. Hernandez-Molina R., Sokolov M.N., Clausen M., Clegg W. Synthesis and structure of nickel-containing cuboidal clusters derived from $[W_3Se_4(H_2O)_9]^{4+}$. Site-differentiated substitution at the nickel site in the series $[W_3NiQ_4(H_2O)_{10}]^{4+}$ ($Q = S, Se$) // *Inorg. Chem.* – 2006. – V.45. – N.26. – P. 10567-10575.
 57. Соколов М.Н., Дыбцев Д.Н., Вировец А.В., Хегечвайлер К. Синтез и кристаллическая структура супрамолекулярного аддукта кубанового кластера $[ClPdMo_3Se_4(H_2O)_7Cl_2]^+$ с макроциклическим кавитандом кукурбитурилом // *Изв. РАН, сер. хим.* – 2000. – №.11. – С. 1905-1909.

58. Sakai N., Saito T. Synthesis and structures of tetranuclear rhenium-cobalt mixed metal sulfide clusters $\text{Re}_3\text{CoS}_4\text{Cl}_6(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ // *Polyhedron*. – 2004. – V.23. – N.17. – P. 2611-2614.
59. Scott T.A., Holm R.H. VFe_3S_4 single and double cubane clusters: synthesis, structures, and dependence of redox potentials and electron distribution on ligation and heterometal // *Inorg. Chem.* – 2008. – V.47. – N.8. – P. 3426-3432.
60. Bechlars B., Issac I., Feuerhake R., Clerac R., Fuhr O., Fenske D. Syntheses, structures and magnetic properties of new chalcogen-bridged heterodimetallic cluster compounds with heterocubane structure // *Eur.J. Inorg. Chem.* – 2008. – N.10. – P. 1632-1644.
61. Pasynskii A.A., Eremenko I.L., Orazsakhmatov B., Kalinnikov V.T., Aleksandrov G.G., Struchkov Y.T. Anti-ferromagnetic complexes with metal-metal bonds .6. Transformation of the anti-ferromagnetic metallacycle $(\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{SCMe}_3)(\mu^3\text{-S})_2\text{Co}(\text{CO})_2$ into the diamagnetic metallatetrahedron $\text{Cp}_3\text{Cr}_3(\mu^3\text{-S})_4\text{Co}(\text{CO})$ // *J. Organomet. Chem.* – 1981. – V.214. – N.3. – P. 367-372.
62. Eremenko I.L., Pasynskii A.A., Orazsakhmatov B., Ellert O.G., Novotortsev V.M., Kalinnikov V.T., Poraikoshits M.A., Antsyshkina A.S., Dikareva L.M., Ostrikoval V.N., Struchkov Y.T., Gerr R.G. Interaction of heteronuclear chromium-containing clusters with carboxylic acids - molecular-structure of the paramagnetic tetrahedral cluster $\text{CP}_3\text{Cr}_3(\mu^3\text{-S})_4\text{Fe}(\text{OOCMe}_3)$ // *Inorg. Chim. Acta.* – 1983. – V.73. – N.2. – P. 225-229.
63. Rauchfuss T.B., Weatherill T.D., Wilson S.R., Zebrowski J.P. Stepwise assembly of heterometallic M_4S_4 clusters - the structure of $(\text{MeCp})_2\text{V}_2\text{Fe}_2(\text{NO})_2\text{S}_4$ -a 58e cubane // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V.105. – N.21. – P. 6508-6509.
64. Rauchfuss T.B., Gammon S.D., Weatherill T.D., Wilson S.R. Localized structural effects in the heterometallic thiocubanes $(\text{MeCp})_2\text{V}_2\text{M}_2\text{S}_4(\text{NO})_2$ where $\text{M}_2=\text{Fe}_2$, Co_2 , and Ni_2 // *New J. Chem.* – 1988. – V.12. – N.6-7. – P. 373-375.
65. Lorenz A., Fenske D. Chalcogenoniobates as reagents for the synthesis of new heterobimetallic niobium coinage metal chalcogenide clusters // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2001. – V.627. – N.9. – P. 2232-2248.
66. McLean I.J., Hernandez-Molina R., Sokolov M.N., Seo M.S., Virovets A.V., Elsegood M.R.J., Clegg W., Sykes A.G. Preparation, structure and properties of three $[\text{Mo}_x\text{W}_{4-x}\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ ($x = 1-3$) and $[\text{MoW}_3\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ cuboidal complexes alongside $\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ and $[\text{Mo}_4\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1998. – N.15. – P. 2557-2562.
67. Eremenko I.L., Pasynskii A.A., Katugin A.S., Ellert O.G., Shklover V.E., Struchkov Y.T. Synthesis of the electron-deficient paramagnetic cluster $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_4\text{V}_4\text{S}_4$ and its molecular-structure // *Bull. Acad. Sci. USSR D. Chem. Sci.* – 1984. – V.33. – N.7. – P. 1531-1532.

68. Pasynskii A.A., Eremenko I.L., Rakitin Y.V., Novotortsev V.M., Ellert O.G., Kalinnikov V.T., Shklover V.E., Struchkov Y.T., Lindeman S.V., Kurbanov T.K., Gasanov G.S. Anti-ferromagnetic complexes with metal metal bonds .9. Synthesis and molecular-structures of "methylcyclopentadienylchromium(III) sulfide diamagnetic tetramer and the anti-ferromagnetic copper(II) Bromide Adduct Of The Tetranuclear Cluster $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{Cr}_4(\mu^3\text{-O})(\mu^3\text{-S})_3$ // J. Organomet. Chem. – 1983. – V.248. – N.3. – P. 309-320.
69. Федин В.П., Самсоненко Д.Г., Вировец А.В., Калинина И.В., Наумов Д.Ю. Синтез, строение и свойства халькогенидных кубановых комплексов молибдена и вольфрама $(\text{NH}_4)_6[\text{M}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M=Mo, W; Q=S, Se) // Изв. РАН, сер. хим. – 2000. – №.1. – С. 19-24.
70. Fedin V.P., Elsegood M.R.J., Clegg W., Sykes A.G. High-yield synthesis of the cuboidal rhenium cluster $[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{4+}$ by reaction of the triangular cluster $[\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^+$ with cyanide // Polyhedron. – 1996. – V.15. – N.3. – P. 485-488.
71. Sharp C.R., Duncan J.S., Lee S.C. $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^q$ Cubane Clusters (q = 4+, 3+, 2+) with Terminal Amide Ligands // Inorg. Chem. – 2010. – V.49. – N.14. – P. 6697-6705.
72. Shibahara T., Sakane G., Naruse Y., Taya K., Akashi H., Ichimura A., Adachi H. Syntheses and characterization of cubane-type clusters with molybdenum-iron-sulfur (Mo_3FeS_4) or molybdenum-nickel-sulfur (Mo_3NiS_4) cores - X-ray structures of $\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10} (\text{CH}_3 \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_9\text{Cl}_4$, and discrete variational (DV)-X-alpha calculation of the electronic-structures of $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$, $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_9]^{4+}$, and $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1995. – V.68. – N.10. – P. 2769-2782.
73. Curtis M.D., Riaz U., Curnow O.J., Kampf J.W., Rheingold A.L., Haggerty B.S. Molecular-structures of the bimetallic sulfide clusters $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Co}_2\text{S}_4(\text{CO})_2$, $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Co}_2\text{S}_3(\mu_3\text{-PPh})(\text{CO})_2$, $\text{Cp}'_3\text{Mo}_3\text{CoS}_4(\text{CO})$, and $\text{Cp}'_3\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{SH})$ // Organometallics. – 1995. – V.14. – N.11. – P. 5337-5343.
74. Shibahara T., Yamasaki M., Akashi H., Katayama T. Cubane-type mixed-metal clusters with Mo_3NiS_4 cores - syntheses, characterization, and X-ray structures of $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] (\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 4.7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}_{2.5}\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{Hnta})(\text{nta})_2\text{Cl} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ // Inorg. Chem. – 1991. – V.30. – N.12. – P. 2693-2699.
75. Feliz M., Garriga J.M., Llusar R., Uriel S., Humphrey M.G., Lucas N.T., Samoc M., Luther-Davies B. Synthesis, structure, and optical-limiting properties of heterobimetallic M_3CuS_4 cuboidal clusters (M = Mo or W) with terminal phosphine ligands // Inorg. Chem. – 2001. – V.40. – N.24. – P. 6132-6138.
76. Herbst K., Dahlenburg L., Brorson M. Methylcyclopentadienyl-substituted tungsten(IV) sulfide cluster $[(\eta^5\text{-Cp}')_3\text{W}_3\text{S}_4]^+$ and its heterobimetallic derivative $[(\eta^5\text{-Cp}')_3\text{W}_3\text{S}_4\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^+$ // Inorg. Chem. – 2001. – V.40. – N.9. – P. 1989-1992.
77. Zhang Y.P., Bashkin J.K., Holm R.H. phosphine cleavage of iron(III)-bridged double cubanes - a new route to MoFe_3S_4 single cubanes // Inorg. Chem. – 1987. – V.26. – N.5. – P. 694-702.

78. Kawaguchi H., Yamada K., Ohnishi S., Tatsumi K. Construction of a cyclic tricubane cluster $[\text{Cp}^{*2}\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4]_3(\mu\text{-S}_4)_3$ from the $\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ single cubane component // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V.119. – N.44. – P. 10871-10872.
79. Mansour M.A., Curtis M.D., Kampf J.W. Oxidative substitution of carbonyl groups by halogen or RS center dot on the cubane cluster $(\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{Co}_2\text{S}_4)\text{-Mo-Et}(\text{CO})_2$: Preparation of 58-VSE electron-deficient clusters as models for an organometallic desulfurization material // *Organometallics.* – 1997. – V.16. – N.15. – P. 3363-3370.
80. Mansour M.A., Curtis M.D., Kampf J.W. Synthesis and structural characterization of tetranuclear, bimetallic sulfide nitrosyl and carbonyl clusters of the type $\text{Cp}_2\text{M}_2\text{M}'_2\text{S}_{3,4}\text{L}_n$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}'=\text{Fe}, \text{Co}$; $\text{L} = \text{NO}, \text{CO}$) // *Organometallics.* – 1997. – V.16. – N.2. – P. 275-284.
81. Shibahara T., Akashi H., Yamasaki M., Hashimoto K. Reaction of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ with cobalt and mercury - syntheses and X-ray structures of double cubane-type cluster, $(\text{H}_2\text{O})_9\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CoCoS}_4\text{Mo}_3(\text{H}_2\text{O})_9$ $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ and sandwich cubane-type cluster, $(\text{H}_2\text{O})_9\text{Mo}_3\text{S}_4\text{HgS}_4\text{Mo}_3(\text{H}_2\text{O})_9(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ // *Chem. Lett.* – 1991. – N.4. – P. 689-692.
82. Shibahara T., Sakane G., Maeyama M., Kobashi H., Yamamoto T., Watase T. Uptake of ethylene by sulfur-bridged cubane-type molybdenum/tungsten-nickel clusters $[\text{M}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ ($\text{M}_3=\text{Mo}_3, \text{Mo}_2\text{W}, \text{MoW}_2, \text{W}_3$): syntheses, structures and H-1 NMR spectra // *Inorg. Chim. Acta.* – 1996. – V.251. – N.1-2. – P. 207-225.
83. Fedin V.P., Seo M.S., Saysell D.M., Dybtsev D.N., Elsegood M.R.J., Clegg W., Sykes A.G. Formation (and properties) of palladium derivatives of $[\text{Mo}_3\text{Q}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$: absence of similar derivatives of $[\text{W}_3\text{Q}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2002. – N.2. – P. 138-143.
84. Shibahara T., Akashi H., Kuroya H. Preparation and X-ray structure of a mixed-metal double-cubane-type aqua ion, $[(\text{H}_2\text{O})_9\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuCuS}_4\text{Mo}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{8+}$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V.110. – N.10. – P. 3313-3314.
85. Sokolov M., Coichev N., Moya H., Hernandez-Molina R., D. Borman C., Geoffrey Sykes A. New procedures for the preparation of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ and $[\text{Mo}_7\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{8+}$ and their Se analogues: redox and substitution studies on the double cube $[\text{Mo}_7\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{8+}$ // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1997. – P. 1863.
86. Yang Y., Liu Q.T., Huang L.G., Kang B.S., Lu J.X. Assembly of heterometallic $\text{V}_2\text{M}_2\text{S}_4$ cubane-like clusters - syntheses and structures of $\text{Et}_4\text{N}_2\text{V}_2\text{M}_2\text{S}_4(\text{OC}_4\text{H}_8\text{Dtc})_2(\text{SPh})_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$, $\text{Dtc} = \text{dithiocarbamate}$) // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1992. – N.20. – P. 1512-1514.
87. Curtis M.D., Williams P.D., Butler W.M. Preparation, structures, and electrochemistry of tetranuclear sulfido clusters $\text{Cp}_2\text{M}_2\text{M}'_2\text{S}_{2-4}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}'=\text{Fe}, \text{CO}, \text{Ni}$) // *Inorg. Chem.* – 1988. – V.27. – N.16. – P. 2853-2862.

88. Brunner H., Grassl R., Wachter J., Nuber B., Ziegler M.L. Synthesis and structural characterization of transition-metal sulfide clusters with Cp*-Mo-(Cp*=C₅Me₅), CuCl and Fe(NO) building-blocks // *J. Organomet. Chem.* – 1990. – V.393. – N.1. – P. 119-129.
89. Wu J.H., Zhu N.Y., Du S.W., Wu X.T., Lu J.X. The synthesis and characterization of a novel cubane-like cluster (CH₃CH₂)₄N₄ (W₂Cu₂S₄)(SCN)₈ // *Inorg. Chim. Acta.* – 1991. – V.185. – N.2. – P. 181-185.
90. Bronger W., Koppe C., Loevenich M., Schmitz D., Schuster T. Cs₃Re₅OsS₁₁, a compound containing mixed rhenium osmium clusters // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – V.623. – N.5. – P. 695-698.
91. Preetz W., Peters G., Bublitz D. Preparation and spectroscopic investigations of mixed octahedral complexes and clusters // *Chem. Rev.* – 1996. – V.96. – N.3. – P. 977-1025.
92. Superconductivity in ternary compounds I: structural, electronic, and lattice properties / ed. by Fischer O., Maple L. – Berlin: Springer Science & Business Media, 2012. – 277 p.
93. Belin S., Chevrel R., Sergent M. Structure of Mo₇S₈: A new binary sulfide synthesized by self molybdenum intercalation // *Mater. Res. Bull.* – 1998. – V.33. – N.1. – P. 43-57.
94. Miller G.J., Smith M. Hexamolybdenum Octatelluride, Mo₆Te₈ // *Acta Crystallogr., Sect. C.* – 1998. – V.54. – N.6. – P. 709-710.
95. Damien D., de Novion C.H., Gal J. Superconductivity in the neptunium Chevrel phase Np_{1+x}Mo₆Se₈ // *Solid State Commun.* – 1981. – V.38. – N.5. – P. 437-440.
96. Caillat T., Fleurial J.P., Snyder G.J. Potential of Chevrel phases for thermoelectric applications // *Solid State Sci.* – 1999. – V.1. – N.7-8. – P. 535-544.
97. Peña O. Chevrel phases: Past, present and future // *Phys. C.* – 2015. – V.514. – P. 95-112.
98. Bronger W., Miessen H.J., Muller P., Neugroschel R. Synthesis and crystal-structure of Li₄Re₆S₁₁ // *J. Less-Common Met.* – 1985. – V.105. – N.2. – P. 303-310.
99. Meyer J.L., McCarley R.E. Chemistry of polynuclear metal-halides .13. Mixed-metal M₆X₁₂N⁺ species containing both tantalum and molybdenum // *Inorg. Chem.* – 1978. – V.17. – N.7. – P. 1867-1872.
100. Preetz W., Harder K. Separation and characterization of mixed-metal clusters [(NbNTa_{6-n})Cl₁₂]²⁺, n = 0-6 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1991. – V.597. – N.6. – P. 163-172.
101. Kirakci K., Cordier S., Perrin C. Synthesis and characterization of Cs₂Mo₆X₁₄ (X= Br or I) hexamolybdenum cluster halides: Efficient Mo₆ cluster precursors for solution chemistry syntheses // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. – V.631. – N.2-3. – P. 411-416.

102. Bruckner P., Preetz W., Punjer M. Synthesis, crystal structure, NMR, vibrational spectra, and normal coordinate analysis of the cluster anions $(\text{Mo}_6\text{I}_8^i)\text{Y}_6^{\text{a}})^{2-}$, $\text{Y}^{\text{a}} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – V.623. – N.1. – P. 8-17.
103. Perrin A., Leduc L., Sergent M. Halogen bridged Re_6L_8 units in octahedral cluster rhenium chalcogenides // *Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.* – 1991. – V.28. – N.5. – P. 919-931.
104. Long J.R., Williamson A.S., Holm R.H. Dimensional reduction of $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}^{2-}$ sheets, chains, and discrete clusters composed of chloride-terminated $\text{Re}_6\text{Q}_8^{2+}$ ($\text{Q}=\text{S}, \text{Se}$) cores // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1995. – V.34. – N.2. – P. 226-229.
105. Zheng Z.P., Long J.R., Holm R.H. A basis set of Re_6Se_8 cluster building blocks and demonstration of their linking capability: directed synthesis of an $\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}$ dimer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V.119. – N.9. – P. 2163-2171.
106. Tulskey E.G., Crawford N.R.M., Baudron S.A., Batail P., Long J.R. Cluster-to-metal magnetic coupling: Synthesis and characterization of 25-electron $[\text{Re}_{6-n}\text{Os}_n\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{(5-n)-}$ ($n=1, 2$) clusters and $\{\text{Re}_{6-n}\text{Os}_n\text{Se}_8 \text{CNCu}(\text{Me}_6\text{tren})_6\}^{9+}$ ($n=0, 1, 2$) assemblies // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V.125. – N.50. – P. 15543-15553.
107. Fedin V.P., Kalinina I.V., Samsonenko D.G., Mironov Y.V., Sokolov M.N., Tkachev S.V., Virovets A.V., Podberezhskaya N.V., Elsegood M.R.J., Clegg W., Sykes A.G. Synthesis, structure, and properties of molybdenum and tungsten cyano complexes with cuboidal $\text{M}_4(\mu^3\text{-E})_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) cores // *Inorg. Chem.* – 1999. – V.38. – N.9. – P. 1956-1965.
108. Fedin V.P., Kalinina I.V., Virovets A.V., Podberezhskaya N.V., Neretin I.S., Slovokhotov Y.L. Synthesis and structure of a tetranuclear niobium telluride cuboidal cluster with a central $\mu_4\text{-O}$ ligand // *Chem. Commun.* – 1998. – N.23. – P. 2579-2580.
109. Федин В.П., Калинина И.В., Вировец А.В., Фенске Д. Синтез, строение и свойства теллуридных кубановых кластеров ниобия и тантала $[\text{M}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-Te})_4(\text{CN})_{12}]^{6-}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) // *Изв. РАН, сер. хим.* – 2001. – №.6. – С. 892-896.
110. Magliocchi C., Xie X., Hughbanks T. A cyanide-bridged chain of Mo_6Se_8 Clusters: a product of cyanide-melt cluster synthesis // *Inorg. Chem.* – 2000. – V.39. – N.22. – P. 5000-5001.
111. Mironov Y.V., Virovets A.V., Naumov N.G., Ikorskii V.N., Fedorov V.E. Excision of the $\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}$ cluster core from a chevrel phase: synthesis and properties of the first molybdenum octahedral cluster selenocyanide anions $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{7-}$ and $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{6-}$ // *Chem. Eur. J.* – 2000. – V.6. – N.8. – P. 1361-1365.
112. Mironov Y.V., Fedorov V.E., McLauchlan C.C., Ibers J.A. Layered $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_{10}(\text{CN})_2]$ and chainlike $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_{10}(\text{CN})_4]$: new types of chalcocyanide cluster compounds with bridging chalcogenide ligands // *Inorg. Chem.* – 2000. – V.39. – N.8. – P. 1809-1811.

113. Mironov Y.V., Naumov N.G., Kozlova S.G., Kim S.-J., Fedorov V.E. $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{n-}$ (n=6, 8): a sulfido–cyanide rhenium cluster with an interstitial carbon atom // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2005. – V.44. – N.42. – P. 6867-6871.
114. Naumov N.G., Brylev K.A., Mironov Y.V., Virovets A.V., Fenske D., Fedorov V.E. Synthesis and structures of new octahedral water-soluble heterometal rhenium-molybdenum clusters // *Polyhedron*. – 2004. – V.23. – N.4. – P. 599-603.
115. Shibahara T., Yamasaki M., Sakane G., Minami K., Yabuki T., Ichimura A. Syntheses and electrochemistry of incomplete cubane-type clusters with M_3S_4 cores (M = molybdenum, tungsten). X-ray structures of $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{W}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, and $(\text{bpyH})_5[\text{W}_3\text{S}_4(\text{NCS})_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chem.* – 1992. – V.31. – N.4. – P. 640-647.
116. Martinez M., Ooi B.L., Sykes A.G. Reaction paths in the formation of triangular and cuboidal molybdenum/sulfur cluster complexes as aqua ions by reduction of molybdenum(V) dimers // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V.109. – N.15. – P. 4615-4619.
117. Keck H., Kruse A., Kuchen W., Mathow J., Wunderlich H. Vierkernige Molybdän-Schwefel-Cluster mit Dithiophosphinatoliganden // *Z. Naturforsch.* – 1987. – V.42. – P. 1373-1378.
118. Brunner H., Kauermann H., Wachter J. The reaction of the sulfur-rich compounds $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ and $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2\text{S}_5$ with M-M double bonding of the complex $\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5(\text{CO})_2\text{M}'_2$ (R=H,CH₃ and M'=Cr,Mo,W) and 2-nuclear and 3-nuclear clusters with M_3S_4 and M_4S_4 structures // *J. Organomet. Chem.* – 1984. – V.265. – N.2. – P. 189-198.
119. Brunner H., Wachter J. Investigation of the formation of new bimetallic clusters of the type $(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}_2\text{M}'_2(\mu^3\text{-S})_4(\text{CO})_2$ (M=Cr,Mo; M'=Co), containing the $\text{M}_2\text{M}'_2\text{S}_4$ core // *J. Organomet. Chem.* – 1982. – V.240. – N.2. – P. C41-C44.
120. Halbert T.R., Cohen S.A., Stiefel E.I. Construction of heterometallic thiocubanes from $\text{M}_2\text{S}_2(\mu\text{-S})_2$ core complexes - synthesis of $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CO})_2$, $\text{Co}_2\text{W}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CO})_2$ and structure of the $\text{Co}_2\text{Mo}_2(\mu^3\text{-S})_4$ cluster // *Organometallics*. – 1985. – V.4. – N.9. – P. 1689-1690.
121. Cohen S.A., Stiefel E.I. Dinuclear tungsten(V) and molybdenum(V) compounds containing $[\text{M}_2\text{S}_2(\mu\text{-S})_2]^{2+}$ cores - synthesis and reactivity of $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{M}_2\text{S}_{12}$ (M = W or MO) and the crystal-structure of $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{W}_2\text{S}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_4)_2$ // *Inorg. Chem.* – 1985. – V.24. – N.26. – P. 4657-4662.
122. Zhu N.Y., Zheng Y.F., Wu X.T. The synthesis and characterization of 2 novel cubane-like clusters $\text{M}_2\text{Cu}_2\text{S}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2$ (M = Mo and W) // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1990. – N.10. – P. 780-781.

123. Shibahara T., Akashi H., Kuroya H. Cubane-type $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4]^{4+}$ aqua ion and X-ray structure of $\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{NH}_3)_9(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V.108. – N.6. – P. 1342-1343.
124. Rink B., Brorson M., Scowen I.J. New heterometallic cubane-like clusters $\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}\}_3\text{S}_4\{\text{M}'(\text{CO})_3\}$ (pts) ($\text{M}' = \text{Cr, Mo, W}$; pts = p-toluenesulfonate) obtained by ligand substitution reactions and insertion of $\{\text{M}'(\text{CO})_3\}$ fragments // *Organometallics*. – 1999. – V.18. – N.12. – P. 2309-2313.
125. Wu X.T., Lu S.F., Zu L.Y., Wu Q.J., Lu J.X. The synthesis and crystal-structure of a novel cubane-like molybdenum copper sulfur cluster $\text{Mo}_3\text{CuS}_4 [\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_3 \cdot \text{I} \cdot \text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ // *Inorg. Chim. Acta.* – 1987. – V.133. – N.1. – P. 39-42.
126. Zhan H.Q., Zheng Y.F., Wu X.T., Lu J.X. The synthesis and crystal-structure of a cubane-like tungsten copper sulfur cluster $\text{W}_3\text{CuS}_4 [\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_3 \cdot \text{I} (\mu^2\text{-CH}_3\text{COO} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ // *Inorg. Chim. Acta.* – 1989. – V.156. – N.2. – P. 277-280.
127. Zheng Y.F., Zhan H.Q., Wu X.T., Lu J.X. The synthesis and crystal-structure of a cubane-like tungsten copper sulfur cluster, $\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_3\text{I}(\mu^2\text{-PhCO}_2)(\text{MeCN})$ // *Trans. Met. Chem.* – 1989. – V.14. – N.3. – P. 161-164.
128. Saito T., Yamamoto N., Yamagata T., Imoto H. Synthesis of $[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6]$ by reductive dimerization of a trinuclear molybdenum chloro sulfido cluster complex coordinated with triethylphosphine and methanol: a molecular model for superconducting Chevrel phases // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V.110. – N.5. – P. 1646-1647.
129. Hernandez-Molina R., Sokolov M., G Sykes A. Behavioral patterns of heterometallic cuboidal derivatives of $[\text{M}_3\text{Q}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$) // *Acc. Chem. Res.* – 2001. – V.34. – P. 223-30.
130. Varey J.E., Sykes A.G. Rate constants for thiocyanate substitution at mo and w on the trinuclear incomplete-cuboidal clusters $[\text{Mo}_2\text{WS}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ and $[\text{MoW}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1993. – N.22. – P. 3293-3297.
131. Saysell D.M., Borman C.D., Kwak C.-H., Sykes A.G. Ligand substitution reactions at the nickel of $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ with two water soluble phosphines, CO, Br⁻, I⁻, and NCS⁻ and the inertness of the 1,4,7-triazacyclononane (L) Complex $[\text{Mo}_3(\text{NiL})\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ // *Inorg. Chem.* – 1996. – V.35. – N.1. – P. 173-178.
132. Saysell D.M., Lamprecht G.J., Darkwa J., Sykes A.G. Aqueous solution chemistry of the Mo_3PdS_4 cube: substitution reactions and the double to single cube Interconversion induced by CO, Two Phosphines, Cl⁻, Br⁻, and NCS // *Inorg. Chem.* – 1996. – V.35. – N.19. – P. 5531-5535.
133. Nasreldin M., Li Y.-J., Mabbs F.E., Sykes A.G. Preparation and properties of the heterometallic cuboidal cluster $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$ and comparisons with $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ // *Inorg. Chem.* – 1994. – V.33. – N.19. – P. 4283-4289.

134. Orto P.J., Nichol G.S., Okumura N., Evans D.H., Arratia-Perez R., Ramirez-Tagle R., Wang R.Y., Zheng Z.P. Cluster carbonyls of the $[\text{Re}_6(\mu^3\text{-Se})_8]^{2+}$ core: synthesis, structural characterization, and computational analysis // Dalton Trans. – 2008. – N.32. – P. 4247-4253.
135. Fedin V.P., Virovets A.A., Sykes A.G. Synthesis of the first sulfido-bridged octahedral rhenium(III) aqua ion $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ // Inorg. Chim. Acta. – 1998. – V.271. – N.1-2. – P. 228-230.
136. Zheng Z.P., Tu X.Y. Crystal engineering supported by the $[\text{Re}_6(\mu^3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters // CrystEngComm. – 2009. – V.11. – N.5. – P. 707-719.
137. Sokolov M.N., Mihailov M.A., Peresyphkina E.V., Brylev K.A., Kitamura N., Fedin V.P. Highly luminescent complexes $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$ (X = Br, I) // Dalton Trans. – 2011. – V.40. – N.24. – P. 6375-6377.
138. Sokolov M.N., Mikhailov M.A., Brylev K.A., Virovets A.V., Vicent C., Kompakov N.B., Kitamura N., Fedin V.P. Alkynyl complexes of high-valence clusters. Synthesis and luminescence properties of $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C-CC}(\text{O})\text{OMe})_6]^{2-}$, the first complex with exclusively organometallic outer ligands in the family of octahedral $\{\text{M}_6\text{X}_8\}$ Clusters // Inorg. Chem. – 2013. – V.52. – N.21. – P. 12477-12481.
139. Willer M.W., Long J.R., McLauchlan C.C., Holm R.H. Ligand substitution reactions of $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_6]^{4-}$: A basis set of Re_6S_8 clusters for building multicuster assemblies // Inorg. Chem. – 1998. – V.37. – N.2. – P. 328-333.
140. Mironov Y.V., Brylev K.A., Shestopalov M.A., Yarovoi S.S., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G., Kraus W. Octahedral rhenium cluster complexes with organic ligands: synthesis, structure and properties of $\text{Re}_6\text{Q}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6\text{Br}_2 \cdot 2(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})$ (Q=S, Se) // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – V.359. – N.4. – P. 1129-1134.
141. Шестопалов М.А., Миронов Ю.В., Брылев К.А., Федоров В.Е. Первые примеры молекулярных октаэдрических кластерных комплексов рения с терминальными As- и Sb-донорными лигандами // Изв. РАН, сер. хим. – 2008. – №.8. – С. 1-7.
142. Ivanov A.A., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Khlestkin V.K., Mironov Y.V. A family of octahedral rhenium cluster complexes $\text{trans-}\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{X}^{2-}$ (Q = S or Se, X = Cl, Br or I): preparation and halide-dependent luminescence properties // Polyhedron. – 2014. – V.81. – P. 634-638.
143. Шестопалов М.А., Иванов А.А., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. Кристаллическая структура октаэдрического кластерного комплекса *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{pyz})_4\text{I}_2] \cdot 2\text{pyz}$ // Журн. структур. химии. – 2014. – Т.55. – №.1. – С. 144-146.
144. Shestopalov M.A., Mironov Y.V., Brylev K.A., Kozlova S.G., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G. Cluster core controlled reactions of substitution of terminal bromide ligands by triphenylphosphine in

- octahedral rhenium chalcobromide complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V.129. – N.12. – P. 3714-3721.
145. Szczepura L.F., Cedeno D.L., Johnson D.B., McDonald R., Knott S.A., Jeans K.M., Durham J.L. Substitution of the terminal chloride ligands of $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$ with triethylphosphine: photophysical and electrochemical properties of a new series of $\text{Re}_6\text{S}_8^{2+}$ based clusters // *Inorg. Chem.* – 2010. – V.49. – N.24. – P. 11386-11394.
 146. Yoshimura T., Umakoshi K., Sasaki Y., Sykes A.G. Synthesis, structures, and redox properties of octa(μ^3 -sulfido)hexarhenium(III) complexes having terminal pyridine ligands // *Inorg. Chem.* – 1999. – V.38. – N.24. – P. 5557-5564.
 147. Наумов Н.Г., Вировец А.В., Подберезская Н.В., Фёдоров В.Е. Синтез и кристаллическая структура $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структур. химии.* – 1997. – Т.38. – №.5. – С. 1018-1024
 148. Yarovoi S.S., Mironov Y.V., Naumov D.Y., Gatilov Y.V., Kozlova S.G., Kim S.-J., Fedorov V.E. Octahedral hexahydroxo rhenium cluster complexes $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S, Se): synthesis, structure, and properties // *Eur.J. Inorg. Chem.* – 2005. – V.2005. – N.19. – P. 3945-3949.
 149. Mironov Y., Brylev K., Kim S.-J., Kozlova S., Kitamura N., Fedorov V. Octahedral cyanohydroxo cluster complex $\text{trans-}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$: synthesis, crystal structure, and properties // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – V.370. – P. 363-368.
 150. Alexandrov E.V., Virovets A.V., Blatov V.A., Peresyphkina E.V. Topological motifs in cyanometallates: from building units to three-periodic frameworks // *Chem. Rev.* – 2015. – V.115. – N.22. – P. 12286-12319.
 151. Фёдоров В.Е., Наумов Н.Г., Миронов Ю.И., Вировец А.В., Артемкина С.Б., Брылев К.А., Яровой С.С., Ефремова О.А., Пек У.Х. Неорганические координационные полимеры на основе халькоцианидных кластерных комплексов // *Журн. структур. химии.* – 2002. – Т.43. – №.4. – С. 721-736.
 152. Efremova O., Mironov Y., Fedorov V. Design of cyano-bridged coordination polymers based on tetrahedral rhenium cluster cyanide complexes and 3d transition metals // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* – 2006. – V.2006. – P. 2533-2549.
 153. Brylev K.A., Naumov N.G., Virovets A.V., Kim S.J., Fedorov V.E. Novel three-dimensional coordination polymers based on $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{7-}$ anions and Mn^{2+} Cations // *J. Clust. Sci.* – 2009. – V.20. – N.1. – P. 165-176.
 154. Naumov N.G., Cordier S., Perrin C. An extended open framework based on disordered $[\text{Nb}_6\text{Cl}_9\text{O}_3(\text{CN})_6]^{5-}$ cluster units: Synthesis and crystal structure of $\text{Cs}_3\text{Mn}[\text{Nb}_6\text{Cl}_9\text{O}_3(\text{CN})_6] \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ // *Solid State Sci.* – 2005. – V.7. – N.12. – P. 1517-1521.
 155. Zhang J.-J., Lachgar A. Octahedral metal clusters as building blocks of trimetallic superexpanded prussian blue analogues // *Inorg. Chem.* – 2015. – V.54. – N.3. – P. 1082-1090.

156. Bennett M.V., Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R. Expanded Prussian blue analogues incorporating $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ clusters: adjusting porosity via charge balance // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V.123. – N.33. – P. 8022-8032.
157. Shores M.P., Beauvais L.G., Long J.R. Cluster-Expanded Prussian Blue Analogues // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V.121. – N.4. – P. 775-779.
158. Buser H.J., Schwarzenbach D., Petter W., Ludi A. The crystal structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chem.* – 1977. – V.16. – N.11. – P. 2704-2710.
159. Naumov N.G., Virovets A.V., Mironov Y.I., Artemkina S.B., Fedorov V.E. Synthesis and crystal structure of new layered cluster cyanides $\text{Cs}_2\text{M}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$): size control over framework dimension // *Ukr. Khim. Zh.* – 1999. – V.65. – N.5-6. – P. 21-27.
160. Naumov N.G., Artemkina S.B., Virovets A.V., Fedorov V.E. Facile transformation of isolated fragments to infinite chains in rhenium chalcocyanide clusters: synthesis and structure of $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5 [\text{Re}_6\text{X}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$; $\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}$) // *J. Solid State Chem.* – 2000. – V.153. – N.2. – P. 195-204.
161. Artemkina S., Naumov N., Virovets Alexander V., Oeckler O., Simon A., Erenburg S., Bausk Nikolai V., Fedorov V. Two molecular-type complexes of the octahedral Rhenium(III) cyanocluster anion $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ with M^{2+} ($\text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) // *Eur.J. Inorg. Chem.* – 2002. – V.2002. – P. 1198-1202.
162. Virovets A.V., Gayfulin Y.M., Peresyphkina E.V., Mironov Y.V., Naumov N.G. Novel 'anti-Prussian blue' structure based on Zn^{2+} nodes and $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6]^{6-}$ heterometallic cluster spacers and its rearrangement to Prussian blue // *CrystEngComm.* – 2015. – V.17. – N.6. – P. 1477-1482.
163. Гайфулин Я.М., Пирязев Д.А., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г. Каркасный координационный полимер на основе гетерометаллического кластерного аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6]^{6-}$ и катионов Cd^{2+} // *Коорд. химия.* – 2017. – Т.43. – №.6. – С. 342-346.
164. Mueller A., Jostes R., Eltzner W., Nie C., Diemann E., Boegge H., Zimmermann M., Dartmann M., Reinsch-Vogell U., Che S., Cyvin S.J., Cyvin B.N. Synthetic, spectroscopic, X-ray structural, and quantum-chemical studies of cyanothiomolybdates with Mo_2S_2 , Mo_3S_4 and Mo_4S_4 cores: a remarkable class of species existing with different electron populations and having the same central units as the ferredoxins // *Inorg. Chem.* – 1985. – V.24. – N.19. – P. 2872-2884.
165. Cotton F.A., Feng X. Electronic structure and bonding in trinuclear molybdenum and tungsten cluster compounds of M_3X_{13} type // *Inorg. Chem.* – 1991. – V.30. – N.19. – P. 3666-3670.
166. Harris S. Structure, bonding and electron counts in cubane-type clusters having M_4S_4 , $\text{M}_2\text{M}_2'\text{S}_4$ and $\text{MM}_3'\text{S}_4$ cores // *Polyhedron.* – 1989. – V.8. – N.24. – P. 2843-2882.

167. Bahn C.S., Tan A., Harris S. Bonding in $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$ cubane-type clusters: variations in electronic structure when M' is a main Group or transition metal // *Inorg. Chem.* – 1998. – V.37. – N.11. – P. 2770-2778.
168. Nebbache N., Belhocine Y., Meghezzi A. DFT analysis of electronic and bonding properties in face-bridged inorganic octahedral clusters M_6L_{14} // *Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci.* – 2014. – V.5. – P. 902.
169. Nebbache N., Fontaine B., Meyer H.J., Gautier R., Halet J.-F. Theoretical analysis of the structure and bonding in electron-rich edge-bridged octahedral tungsten chloride clusters // *Solid State Sci.* – 2013. – V.19. – P. 150-155.
170. G.M. Sheldrick, *SADABS version 2014/5*, SADABS Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
171. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* – 2015. – V.71. – N.Pt 1. – P. 3-8.
172. Spek A.L. Single-crystal structure validation with the program PLATON // *J. Appl. Cryst.* – 2003. – V.36. – P. 7-13.
173. Kraus W., Nolze G. Powder Cell - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // *J. Appl. Cryst.* – 1996. – V.29. – P. 301-303.
174. Briois V., Fonda E., Belin S., Barthe L., Rubbens M., Villain F., La Fontaine C. // *Proceedings of UVX 2010 - 10e Colloque sur les Sources Coherentes et Incoherentes UV, VUV et X; Applications et Developpements Recents, UVX 2010.* – 2011. – P. 41-47.
175. Pettifer R.F., Borowski M., Loeffen P.W. The physics of ionization chambers - or how to improve your signal-to-noise ratio for transmission EXAFS measurements // *J. Synchrotron Radiat.* – 1999. – V.6. – P. 217-219.
176. Ravel B., Newville M. Athena, Artemis, Hephaestus: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *J. Synchrotron Radiat.* – 2005. – V.12. – P. 537-541.
177. ADF2017, *SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands.*
178. te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S.J.A., Snijders J.G., Ziegler T. Chemistry with ADF // *J. Comput. Chem.* – 2001. – V.22. – N.9. – P. 931-967.
179. Fonseca Guerra C., Snijders G.J., te Velde G., Baerends J.E. Towards an order-N DFT method // *Theor. Chem. Acc.* – 1998. – V.99. – N.6. – P. 391-403.
180. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V.77. – N.18. – P. 3865-3868.
181. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V.45. – N.23. – P. 13244-13249.

182. Van Lenthe E., Ehlers A., Baerends E.-J. Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V.110. – N.18. – P. 8943-8953.
183. Van Lenthe E., Baerends E.J. Optimized Slater-type basis sets for the elements 1–118 // *J. Comput. Chem.* – 2003. – V.24. – N.9. – P. 1142-1156.
184. Pye C.C., Ziegler T. An implementation of the conductor-like screening model of solvation within the Amsterdam density functional package // *Theor. Chem. Acc.* – 1999. – V.101. – N.6. – P. 396-408.
185. Mironov Y.V., Cody J.A., Albrecht-Schmitt T.E., Ibers J.A. Cocrystallized mixtures and multiple geometries: Syntheses, structures, and NMR spectroscopy of the Re_6 clusters $[\text{NMe}_4]_4[\text{Re}_6(\text{Te}_{8-n}\text{Se}_n)(\text{CN})_6]$ ($n = 0-8$) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V.119. – N.3. – P. 493-498.
186. 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 a $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$ core: from a polymeric solid to soluble species with multiple redox transitions // *Dalton Trans.* – 2018. – V.47. – N.10. – P. 3366-3377.
187. Muravieva V.K., Gayfulin Y.M., Lemoine P., Cordier S., Naumov N.G. Stabilization of interpenetrating cluster-based frameworks promoted by N-H...X hydrogen bonds: synthesis, structures and properties of $\{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]\}_X$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ and I) // *CrystEngComm.* – 2018. – V.20. – P. 4164-4172
188. Муравьева 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. хим.* – 2019. – Т.60. – 3.1. – С. 106-113.
189. Zheng Z., Gray T.G., Holm R.H. Synthesis and structures of solvated monoclusters and bridged di- and triclusters based on the cubic building block $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ // *Inorg. Chem.* – 1999. – V.38. – N.21. – P. 4888-4895.
190. Миронов Ю.В., Кожомуратова Ж.С., Наумов Д.Ю., Фёдоров В.Е. Синтез и строение нового молекулярного октаэдрического кластерного комплекса молибдена – $\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{Ph}_3\text{P})_6 \times 2\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структур. химии.* – 2007. – Т.48. – №.2. – С. 389–393.
191. Jin S., Popp F., Boettcher S.W., Yuan M., Oertel C.M., DiSalvo F.J. Synthesis, characterization and properties of $\text{Mo}_6\text{S}_8(4\text{-tert-butylpyridine})_6$ and related $\text{M}_6\text{S}_8\text{L}_6$ cluster complexes ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2002. – N.16. – P. 3096-3100.
192. 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. – P. 2685-2690.

193. Brotherton T.K., Lynn J.W. The synthesis and chemistry of cyanogen // *Chem. Rev.* – 1959. – V.59. – N.5. – P. 841-883.
194. Ларина Т.В., Икорский В.Н., Васенин Н.Т., Ануфриенко В.Ф., Наумов Н.Г., Останина Е.В., Федоров В.Е. Особенности электронного состояния комплексов рения с октаэдрическими кластерными халькоцианидными анионами $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ (Q = S, Se, Te) по данным ЭПР и магнитной восприимчивости // *Коорд. химия.* – 2002. – Т.28. – №.8. – С. 591-593.
195. Guilbaud C., Deluzet A., Domercq B., Molinie P., Coulon C., Boubekour K., Batail P. $[(\text{NBu}^{\text{n}4+})_3[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]]^{3-}$: synthesis and luminescence of the paramagnetic, open shell member of a hexanuclear chalcogenide cluster redox system // *Chem. Commun.* – 1999. – N.18. – P. 1867-1868.
196. Наумов Н.Г., Останина Е.В., Вировец А.В., Шмидтман М., Мюллер А., Федоров В.Е. 23-Электронные металлокластеры Re_6 : синтез и кристаллическая структура $(\text{Ph}_4\text{P})_3[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$, $(\text{Ph}_4\text{P})_2(\text{H})[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, и $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{H})[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Изв. РАН, сер. хим.* – 2002. – №.5. – С. 1-5.
197. Perrin C., Ihmaine S., Sergent M. Ternary and quaternary chlorides with $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{18})^{\text{n}}$ units in low valence niobium chemistry // *New J. Chem.* – 1988. – V.12. – N.6-7. – P. 321-328.
198. Koningsberger D.C., Prins R. X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES / – New York: Wiley. – 1987. – 673 p.
199. Rehr J.J., Albers R.C. Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure // *Rev. Mod. Phys.* – 2000. – V.72. – N.3. – P. 621-654.
200. Magliocchi C., Xie X., Highbanks T. Cyanide-melt synthesis of reduced molybdenum selenide clusters // *Inorg. Chem.* – 2004. – V.43. – N.6. – P. 1902-1911.
201. Gabriel J.-C.P., Boubekour K., Uriel S., Batail P. Chemistry of hexanuclear rhenium chalcogenide clusters // *Chem. Rev.* – 2001. – V.101. – N.7. – P. 2037-2066.
202. Kozlova S.G., Gabuda S.P., Brylev K.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E. Electronic spectra and DFT calculations of hexanuclear chalcocyanide rhenium clusters // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – V.108. – N.47. – P. 10565-10567.
203. Наумов Н.Г., Артемкина С.Б., Вировец А.В., Федоров В.Е. Синтез и строение нового слоистого полимера $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$ // *Коорд. химия.* – 2004. – Т.30. – №.11. – С. 841-848.
204. Tarasenko M.S., Ledneva A.Y., Naumov N.G., Naumov D.Y., Fedorov V.E. Novel low dimensional cluster compounds: syntheses and crystal structures of $\text{Cs}\{\text{Me}_3\text{Sn}\}_3\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}$, $\{\text{Me}_3\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{Me}_3\text{Sn}\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{H}_2\text{O}$, and $(\text{Me}_3\text{Sn})_3(\text{OH})_2\{\text{Me}_3\text{Sn}\}_3\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}$. pH control of the structural dimensionality // *J. Clust. Sci.* – 2005. – V.16. – N.3. – P. 353-365.

205. Тарасенко М.С., Леднева А.Ю., Куратьева Н.В., Наумов Д.Ю., Ким С.-Д., Федоров В.Е., Наумов Н.Г. Синтез и строение новых координационных соединений на основе $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]_4$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) и $(\text{SnMe}_3)^+$ // Коорд. химия. – 2007. – Т.33. – №.12. – С. 892-901.
206. Steiner T. The hydrogen bond in the solid state // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – V.41. – P. 48-76.
207. Shannon R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A* – 1976. – V.32. – N.5. – P. 751-767.
208. Hoskins B.F., Robson R., Scarlett N.V.Y. Synthesis and structure of $\text{Rb}[\text{Cd}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_3]$ containing three independent, interpenetrating α -polonium-related nets // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1994. – N.18. – P. 2025-2026.
209. Леднева А.Ю., Вировец А.В., Наумов Н.Г. Взаимопроникающие каркасы в структуре кластерного комплекса $[(\text{SnMe}_3)_3\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ // Журн. структур. химии. – 2013. – Т.54. – №.4. – С. 768-772.
210. Jin S., DiSalvo F.J. 3-D Coordination Network Structures Constructed from $[\text{W}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{6-}$ Anions // *Chem. Mater.* – 2002. – V.14. – N.8. – P. 3448-3457.
211. Fehlhammer W.P., Fritz M. Emergence of a CNH and cyano complex based organometallic chemistry // *Chem. Rev.* – 1993. – V.93. – N.3. – P. 1243-1280.
212. Slep L.D., Alborés P., Baraldo L.M., Olabe J.A. Kinetics and mechanism of ligand interchange in pentacyano-L-osmate(II) complexes ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{N-heterocyclic ligands}$) // *Inorg. Chem.* – 2002. – V.41. – N.1. – P. 114-120.
213. Naik R.M., Sarkar J., Prasad S. Kinetic determination of cysteine and thiosulphate by inhibition of $\text{Hg}(\text{II})$ catalyzed ligand substitution reaction // *Microchem. J.* – 2008. – V.88. – N.1. – P. 45-51.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Кристаллографические данные и характеристики дифракционных экспериментов

Т а б л и ц а П I

	1	2	3
Эмпирическая формула	$C_4K_6Mo_2N_6Re_4Se_8$	$C_6K_5Mo_3N_6O_{11}Re_3Se_8$	$C_6Cs_5Mo_3N_6ORe_3Se_8$
Молекулярный вес, г/моль	1935.06	2005.72	2314.77
Сингония, пр. гр.	тетрагональная, $I4/m$	кубическая, $Fm\bar{3}m$	тригональная, $P3c1$
$a, \text{Å}$	11.5322(2)	15.7344(2)	9.9219(2)
$b, \text{Å}$	11.5322(2)	15.7344(2)	9.9219(2)
$c, \text{Å}$	9.3666(4)	15.7344(2)	19.6531(5)
$\alpha, ^\circ$	90	90	90
$\beta, ^\circ$	90	90	90
$\gamma, ^\circ$	90	90	120
Z, Объем, Å^3	2, 1245.68(6)	4, 3895.4(2)	2, 1675.53(8)
Размер кристалла, мм	0.05×0.05×0.05	0.16×0.16×0.12	0.19×0.19×0.17
$\rho_{\text{расчит.}}, \text{Г}\cdot\text{см}^{-3}$	4.913	3.420	4.588
$\mu, \text{мм}^{-1}$	28.681	18.275	25.938
Диапазон $\theta, ^\circ$	4.51 – 32.03	3.66 – 28.97	4.11 – 29.53
Предельные индексы Миллера	$-10 \leq h \leq 16$ $-13 \leq k \leq 16$ $-12 \leq l \leq 9$	$-14 \leq h \leq 20$ $-11 \leq k \leq 19$ $-21 \leq l \leq 14$	$-13 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-27 \leq l \leq 26$
Число изм./нез. Рефлексов, R_{int}	2094/872, 0.0217	3008/287, 0.0141	8229/1448, 0.0406
Набл. рефлексы ($I > 2\sigma(I)$)	785	274	1352
GoF	1.201	1.384	1.292
$R(I > 2\sigma(I)),$	$R_I = 0.0362,$ $R_{w2} = 0.0802$	$R_I = 0.0245,$ $R_{w2} = 0.0794$	$R_I = 0.0462,$ $R_{w2} = 0.0922$
Ост. электр. плотность макс/мин, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	2.07, -1.38	1.05, -0.80	1.57, -1.91

Т а б л и ц а П 2

	4	5	7
Эмпирическая формула	$C_{106}H_{86}Mo_3N_8P_4Re_3Se_8$	$C_5K_6Mo_{2.40}N_5Re_{3.60}Se_8$	$C_{70}H_{144}Mo_1N_{10}Re_5Se_8$
Молекулярный вес, г/моль	3073.80	1887.93	2787.95
Сингония, пр. гр.	триклинная, $P\bar{1}$	тетрагональная, $I4/m$	ромбическая, $Pbca$
$a, \text{Å}$	12.3663(3)	11.5438(14)	23.2636(15)
$b, \text{Å}$	13.1230(3)	11.5438(14)	16.6604(11)
$c, \text{Å}$	16.9407(4)	9.3453(12)	23.6093(16)
$\alpha, ^\circ$	110.0425(8)	90	90
$\beta, ^\circ$	95.9443(9)	90	90
$\gamma, ^\circ$	101.6537(8)	90	90
Z, Объем, Å^3	1, 2484.45(10)	2, 1245.3	4, 9150.5(10)
Размер кристалла, мм	0.08×0.05×0.04	0.100×0.060×0.030	0.450×0.340×0.210
$\rho_{\text{расчит.}}, \text{Г}\cdot\text{см}^{-3}$	2.054	5.035	2.024
$\mu, \text{мм}^{-1}$	7.054	30.865	9.988
Диапазон $\theta, ^\circ$	1.71 – 32.65	2.495 – 27.462	2.993 – 27.484
Предельные индексы Миллера	$-17 \leq h \leq 17$ $-14 \leq k \leq 19$ $-24 \leq l \leq 24$	$-14 \leq h \leq 14$ $-11 \leq k \leq 14$ $-12 \leq l \leq 12$	$-30 \leq h \leq 29$ $-21 \leq k \leq 21$ $-30 \leq l \leq 30$
Число изм. / нез. рефлексов, R_{int}	36510/14100, 0.0291	2953/750, 0.0255	72401/10435, 0.1011
Набл. рефлексy ($I > 2\sigma(I)$)	11603	686	8198
GoF	1.028	1.112	1.091
$R(I > 2\sigma(I))$	$R_I = 0.0254,$ $R_{w2} = 0.0521$	$R_I = 0.0243,$ $R_{w2} = 0.0585$	$R_I = 0.0528,$ $R_{w2} = 0.1295$
Ост. элект. плотность макс/мин, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	1.01, -1.32	1.128, -1.365	3.836, -3.775

	10	13	13·3H₂O
Эмпирическая формула	C ₇₀ H ₁₄₄ Mo ₂ N ₁₀ Re ₄ Se ₈	C ₇₀ H ₁₄₄ Mo ₃ N ₁₀ Re ₃ Se ₈	C ₇₀ H ₁₄₄ Mo ₃ N ₁₀ O ₃ Re ₃ Se ₈
Молекулярный вес, г/моль	2694.30	2606.53	2652.04
Сингония, пр. гр.	ромбическая, <i>Pbca</i>	ромбическая, <i>Pbca</i>	моноклинная, <i>P21/c</i>
<i>a</i> , Å	23.3309(11)	23.344(3)	13.5315(5)
<i>b</i> , Å	16.6427(7)	16.654(2)	16.9193(6)
<i>c</i> , Å	23.6615(12)	23.654(3)	20.9974(9)
α , °	90	90	90
β , °	90	90	103.122(2)
γ , °	90	90	90
<i>Z</i> , Объем, Å ³	4, 9187.5(7)	4, 9196.1(2)	2, 4681.7(3)
Размер кристалла, мм	0.210×0.150×0.030	0.550×0.500×0.350	0.120× 0.070× 0.050
$\rho_{\text{расчит.}}$, Г·см ⁻³	1.948	1.883	1.881
μ , мм ⁻¹	8.724	7.569	7.406
Диапазон θ , град.	2.988 – 27.480	2.989 – 27.484	2.912 – 27.538
Предельные индексы Миллера	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 30 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 30 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Число изм. / нез. рефлексов	54595/10518	82967/10361	62801/10740
Набл. рефлексы (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)), <i>R_{int}</i>	7286, 0.0867	7721, 0.1093	7513, 0.0860
GoF	1.119	1.200	1.054
<i>R</i> (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	<i>R_I</i> = 0.0486 <i>R_{w2}</i> = 0.1144	<i>R_I</i> = 0.0903 <i>R_{w2}</i> = 0.1600	<i>R_I</i> = 0.0344 <i>R_{w2}</i> = 0.0667
Остаточная электронная плотность макс/мин, e·Å ⁻³	2.773, -2.490	2.730, - 2.331	1.670, - 1.215

Т а б л и ц а П 4

Соединение	14	15	16
Химическая формула	$C_{12}Cd_5H_{76}Mo_6N_{34}O_5Re_6Se_{16}$	$C_6Cd_3Cl_1H_{36}Mo_3N_{18}Re_3Se_8$	$C_6Br_1Cd_3H_{36}Mo_3N_{18}Re_3Se_8$
Сингония, пр. гр.	триклинная, <i>P</i> -1	тригональная, <i>R</i> -3	тригональная, <i>R</i> -3
Молекулярный вес, г/моль	4295.26	2211.28	2255.74
<i>a</i> , Å	10.2664(8)	15.0363(8)	15.2258(10)
<i>b</i> , Å	17.7456(11)	-	15.2258(10)
<i>c</i> , Å	22.3759(14)	15.3935(9)	15.3834(11)
α , °	85.142(4)	90	90
β , °	86.718(4)	90	90
γ , °	88.258(4)	120	120
<i>Z</i> , Объем, Å ³	2, 4053.9(5)	3, 3014.0(4)	3, 3088.5(5)
Размер кристалла, мм	0.16×0.06×0.04	0.06×0.05×0.04	0.18×0.10×0.09
$\rho_{\text{расчит.}}$, Г·см ⁻³	3.519	3.655	3.638
μ , мм ⁻¹	18.317	18.796	19.249
Интервал Θ , °	2.949 - 27.510	3.074 – 27.479	3.066 – 27.484
Предельные индексы Миллера	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Число изм. / нез. рефлексов, R_{int}	31877/17950, 0.0662	6288/1533, 0.0329	14709/1571, 0.0422
Набл. рефлексы ($I > 2\sigma(I)$)	9447	1302	1440
GoF	0.964	1.088	1.109
$R(I > 2\sigma(I))$	$R_I = 0.0620$ $R_{w2} = 0.1149$	$R_I = 0.0271$ $R_{w2} = 0.0672$	$R_I = 0.0148$ $R_{w2} = 0.0340$
Ост. элект. плотность макс/мин, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	2.448, -2.851	1.362, -1.617	0.507, -0.890

Т а б л и ц а П 5

Соединение	17	18	19
Химическая формула	$C_6Cd_3H_{36}I_1Mo_3N_{18}Re_3Se_8$	$C_7H_{33}Cd_3Mo_3N_{18}Re_3S_1Se_8$	$C_{12}H_{78}Co_5Mo_6N_{38}Re_6Se_{16}$
Сингония, пр. гр.	тригональная, $R-3$	тригональная, $R-3$	Триклинная, $P\bar{1}$
Молярная масса (г.моль ⁻¹)	2302.73	2213.56	4005.97
a, Å	15.3596(14)	15.0783(15)	14.5327(10)
b, Å	15.3596(14)	15.0783(15)	14.5343(9)
c, Å	15.3897(13)	15.4665(16)	14.9987(10)
α , °	90	90	115.259(3)
β , °	90	90	118.858(3)
γ , °	120	120	92.755(3)
Z, Объем, Å ³	3, 3144.3(6)	3, 3045.3(7)	1, 2376.8(3)
Размер кристалла, мм	0.20×0.17×0.14	0.220×0.210×0.200	0.095×0.065×0.035
ρ рассчит., г·см ⁻³	3.648	3.621	2.799
μ , мм ⁻¹	18.691	18.492	15.371
Интервал Θ , °	3.058 – 27.483	2.702 – 36.370	2.998 - 27.522
Предельные индексы Миллера	-19 ≤ h ≤ 19 -19 ≤ k ≤ 19 -19 ≤ l ≤ 19	-22 ≤ h ≤ 24 -25 ≤ k ≤ 24 -25 ≤ l ≤ 25	-18 ≤ h ≤ 18 -18 ≤ k ≤ 18 -19 ≤ l ≤ 19
Число изм. / нез. рефлексов, R_{int}	12940/1609, 0.0416	36185/3211, 0.0871	29256/10904, 0.0370
Набл. рефлексы ($I > 2\sigma(I)$)	1488	2467	8401
GoF	1.077	1.212	1.036
$R(I > 2\sigma(I))$	$R_1 = 0.0277$ $wR_2 = 0.0724$	$R_1 = 0.0555$ $wR_2 = 0.1542$	$R_1 = 0.0389$ $wR_2 = 0.0888$
Ост. элект. плотность макс/мин, e·Å ⁻³	1.876, -2.650	3.179, -2.633	1.661, -2.912

Т а б л и ц а П 6

Параметр	20	21	23
Эмпирическая формула	$C_{12}H_{78}Mo_6N_{38}Ni_5O_{15}Re_6Se_{16}$	$C_{56}H_{81}Mo_3N_7Re_3Se_8$	$C_{108}H_{90}Mo_{2.1}P_6Re_{3.9}Se_8$
Молекулярный вес, г/моль	4244.87	2330.37	3132.50
Сингония, пр. гр.	Триклинная, $P\bar{1}$	Триклинная, $P\bar{1}$	Триклинная, $P\bar{1}$
a , Å	14.5884(11)	14.431(2)	14.0237(14)
b , Å	14.6083(10)	15.681(2)	15.9342(15)
c , Å	14.9941(11)	18.758(2)	24.156(2)
α , °	115.186(3)	105.580(5)	84.965(4)
β , °	118.526(3)	103.786(5)	84.351(4)
γ , °	92.364(3)	98.813(5)	64.848(3)
Объем, Å ³	2417.5(3)	3862.3(8)	4856.0(8)
Z, рассчитанная плотность, г/м ³	1, 2.916	2, 2.004	2, 2.142
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	15.248	8.959	8.245
Размер кристалла, мм	0.080×0.050×0.030	0.60×0.19×0.17	0.200×0.050×0.040
Диапазон θ , град.	2.965 - 27.508	2.930 - 27.483	2.152 - 32.722
Предельные индексы Миллера	$-18 \leq h \leq 18$ $-18 \leq k \leq 18$ $-19 \leq l \leq 19$	$-18 \leq h \leq 18$ $-20 \leq k \leq 20$ $-24 \leq l \leq 24$	$-21 \leq h \leq 21$ $-19 \leq k \leq 24$ $-36 \leq l \leq 36$
Число изм. / нез. рефлексов, R_{int}	57212/11084, 0.0502	70201/17687, 0.0652	186910/34478, 0.0559
Набл. рефлексy (I>2 σ (I))	8871	12717	25666
GoF	1.036	1.037	1.059
R по I > 2 σ (I)	$R_1 = 0.0253$ $wR_2 = 0.0465$	$R_1 = 0.0503$ $wR_2 = 0.1126$	$R_1 = 0.0463$ $wR_2 = 0.1093$
Ост. элект плотность макс/мин, e·Å ⁻³	1.799, -0.946	2.857, -2.924	2.879, -2.640

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Конечные параметры уточнения спектров EXAFS

Т а б л и ц а П 7

	<i>модель цис-{Re₄Mo₂}</i>	<i>модель транс-{Re₄Mo₂}</i>
Интервал уточнения, Å ⁻¹	3 – 18.8 (Re) 3 – 20 (Mo)	3 – 18.8 (Re) 3 – 20 (Mo)
Reduced χ^2	87750856.8	83384877.0
R-фактор	0.033	0.036
Число переменных	18	16
$\Delta E_0(Mo), eV$	0(3)	0(2)
<i>ampMo</i>	0.9(2)	0.9(1)
$\Delta E_0(Re), eV$	8(2)	8(2)
<i>ampRe</i>	0.9(1)	1.0(1)
$\sigma_{Mo-C}^2, \text{Å}^2$	0.002(4)	0.003(5)
σ_{Mo-Se}^2	0.0045(9)	0.0037(6)
σ_{Mo-Mo}^2	0.001(1)	–
σ_{Mo-Re}^2	0.005(3)	0.0037(4)
σ_{Re-C}^2	0.002(2)	0.002(2)
σ_{Re-Se}^2	0.0031(6)	0.0038(6)
σ_{Re-Re}^2	0.0031(4)	0.0027(4)
$R_{Mo-C}, \text{Å}$	2.157(2)	2.167(3)
R_{Mo-Se}	2.537(5)	2.539(4)
R_{Mo-Mo}	2.784(1)	–
R_{Mo-Re}	2.678(5)	2.671(4)
R_{Re-C}	2.112(2)	2.113(2)
R_{Re-Se}	2.520(3)	2.531(4)
R_{Re-Re}	2.629(3)	2.636(3)
$N(Mo)_{Mo}$	1	-
$N(Mo)_{Re}$	3	4
$N(Mo)_{Se}$	4	4
$N(Mo)_C$	1	1
$N(Re)_{Mo}$	1.5	2
$N(Re)_{Re}$	2.5	2
$N(Re)_{Se}$	4	4
$N(Re)_C$	1	1

Таблица П8

	<i>модель ос-{Re₃Mo₃}</i>
Интервал уточнения, Å ⁻¹	3 – 17.9 (Re) 3 – 20 (Mo)
Reduced χ^2	96719716.6
R-фактор	0.033
Число переменных	18
$\Delta E_0(Mo)$, eV	4(3)
<i>атрMo</i>	0.9(2)
$\Delta E_0(Re)$, eV	10(3)
<i>атрRe</i>	0.9(3)
σ_{Mo-C}^2 , Å ²	0.001(3)
σ_{Mo-Se}^2	0.005(2)
σ_{Mo-Mo}^2	0.001(1)
σ_{Mo-Re}^2	0.007(4)
σ_{Re-C}^2	0.001(2)
σ_{Re-Se}^2	0.004(1)
σ_{Re-Re}^2	0.002(1)
<i>R_{Mo-C}</i> , Å	2.164(1)
<i>R_{Mo-Se}</i>	2.551(5)
<i>R_{Mo-Mo}</i>	2.776(1)
<i>R_{Mo-Re}</i>	2.688(7)
<i>R_{Re-C}</i>	2.106(1)
<i>R_{Re-Se}</i>	2.528(4)
<i>R_{Re-Re}</i>	2.634(2)
<i>N(Mo)_{Mo}</i>	1.33
<i>N(Mo)_{Re}</i>	2.67
<i>N(Mo)_{Se}</i>	4
<i>N(Mo)_C</i>	1
<i>N(Re)_{Mo}</i>	2.67
<i>N(Re)_{Re}</i>	1.33
<i>N(Re)_{Se}</i>	4
<i>N(Re)_C</i>	1

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Порошковая дифрактометрия для соединений

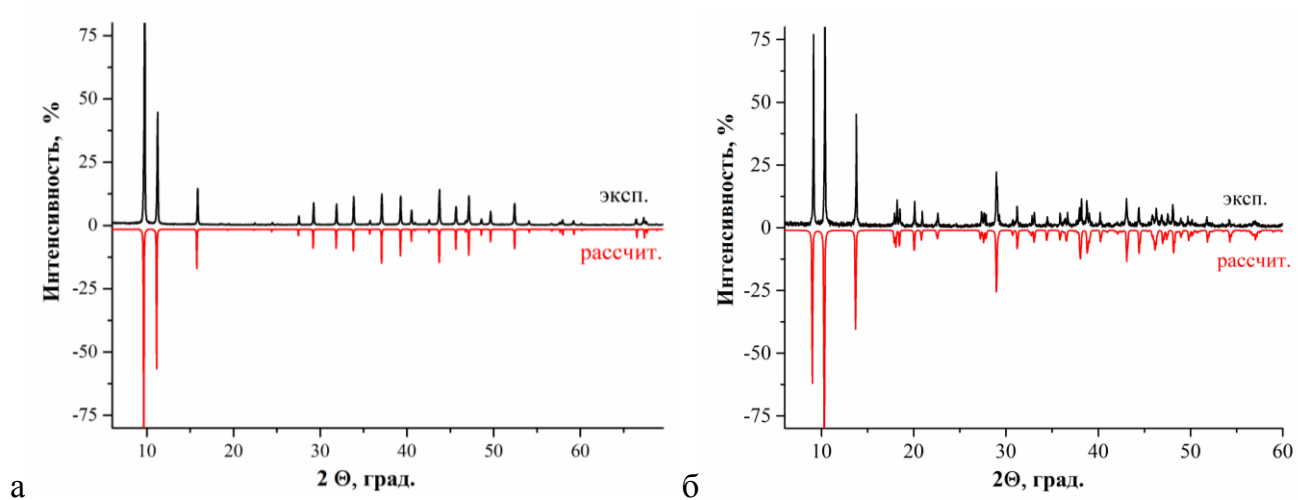


Рис. П1. Порошковые дифрактограммы для соединений: 2 (а) и 3 (б).

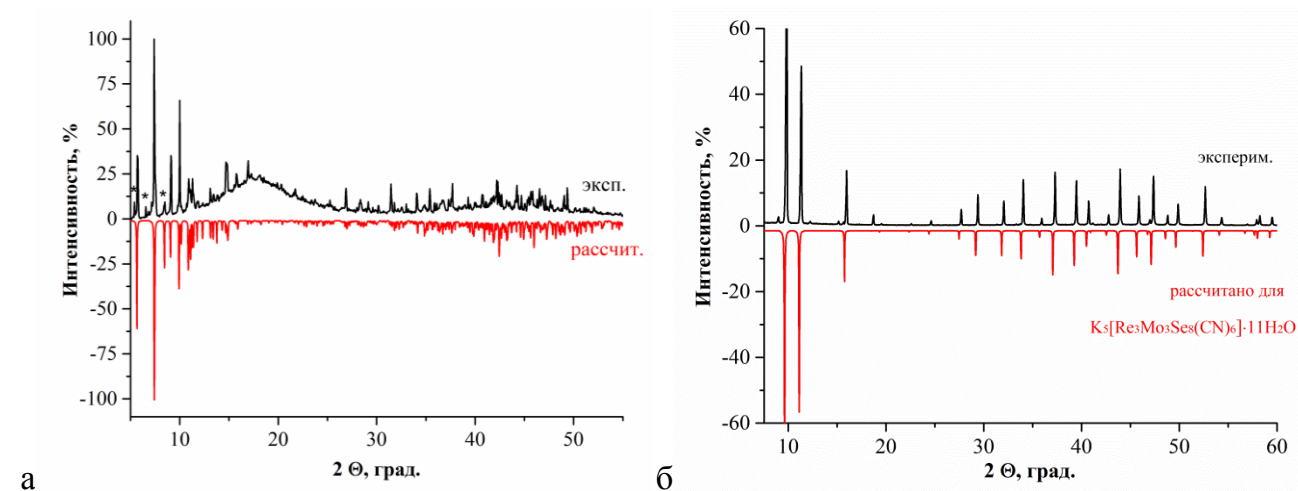


Рис. П2. Порошковые дифрактограммы для соединений: 4 (* - продукт десольватации) (а) и 6 (б).

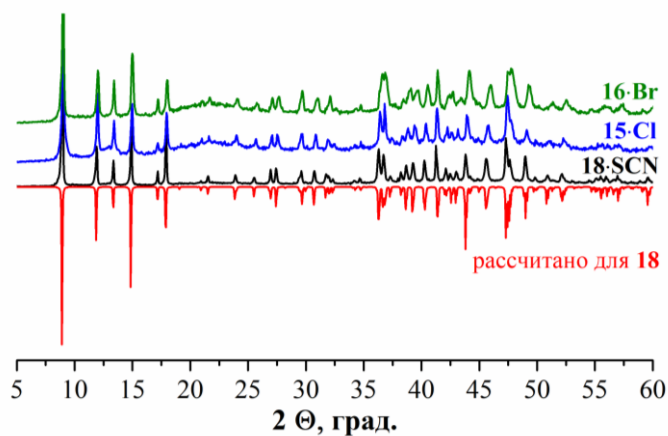


Рис. П3. Порошковые дифрактограммы для соединений: 15, 16 и 18.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Данные квантовохимических расчетов, диаграммы уровней и строение МО.

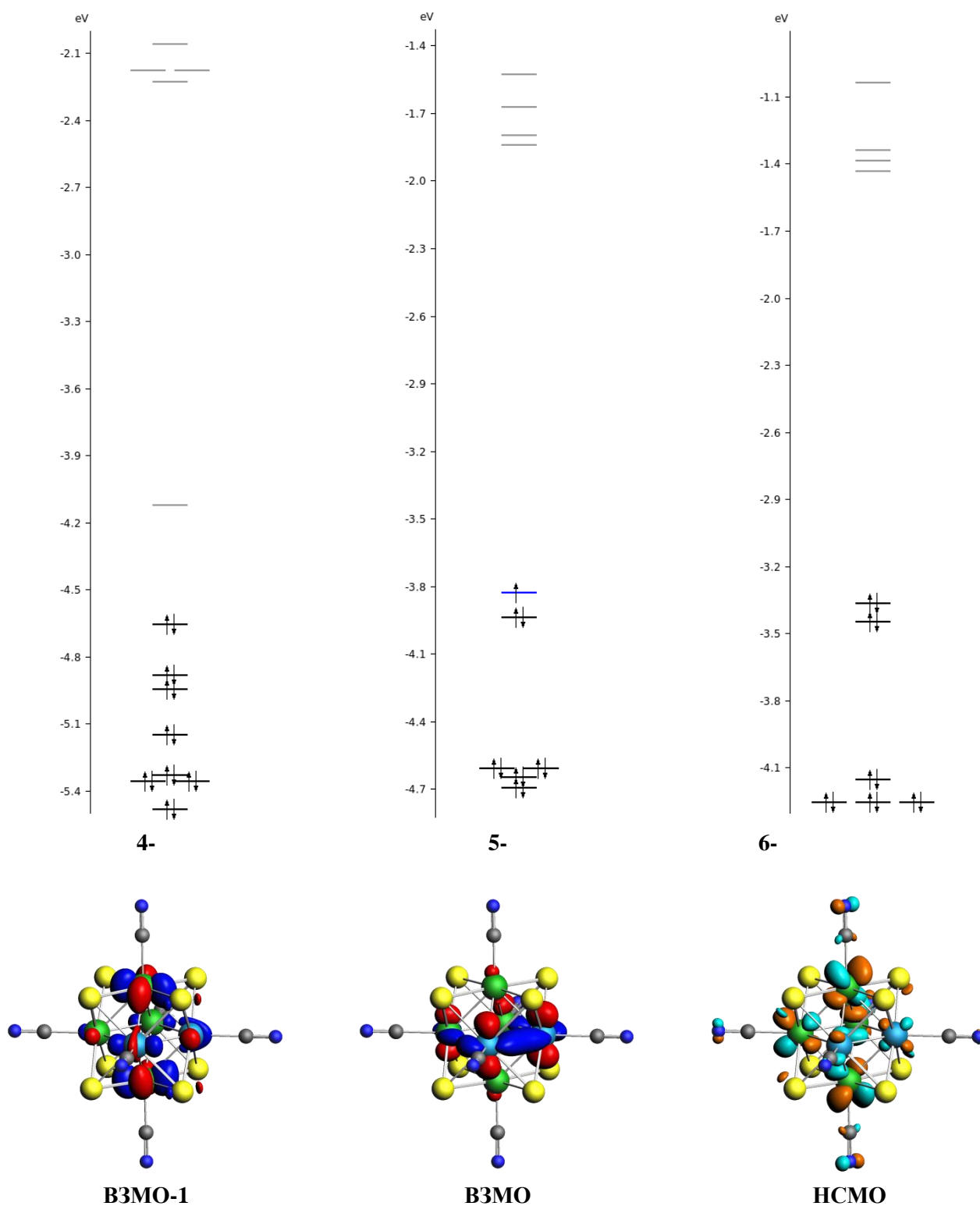


Рис. ПЗ. Диграммы энергетических уровней и строение МО для *цис*-[Re₄Mo₂Se₈(CN)₆]ⁿ⁻.

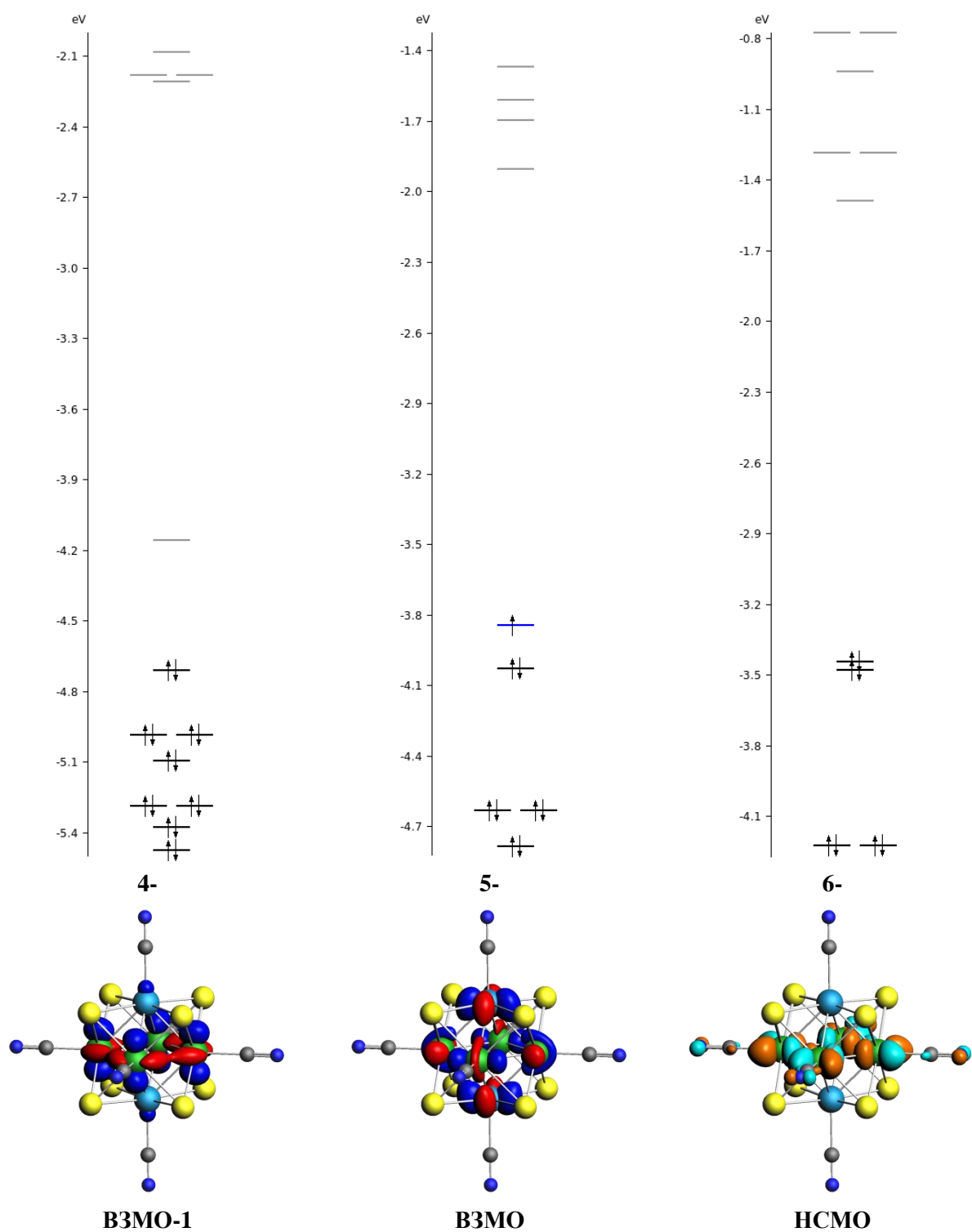


Рис. П4. Диграмы энергетических уровней и строение МО для *транс*- $[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]^{n-}$.

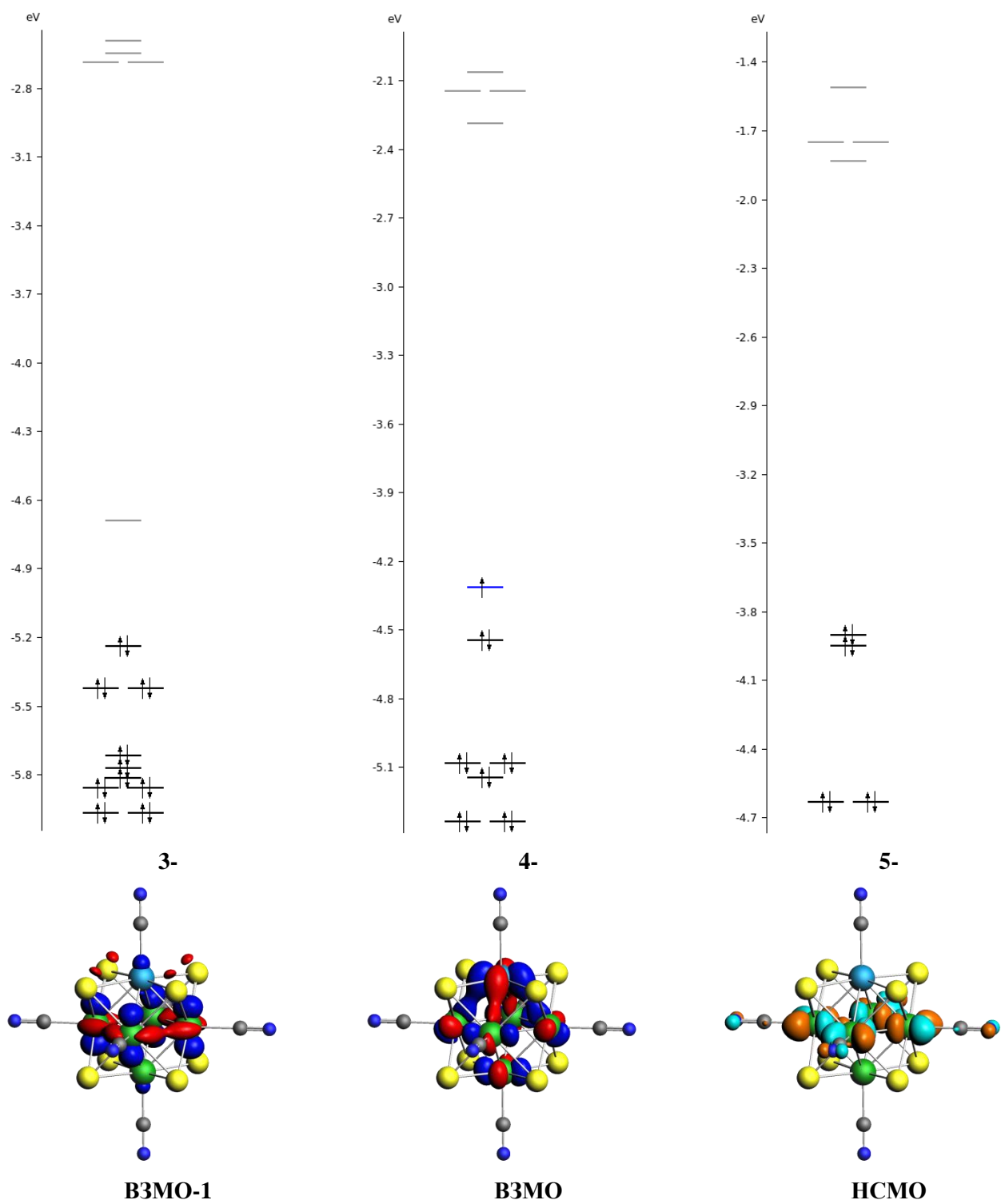


Рис. П5. Диаграммы энергетических уровней и строение МО для $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{n-}$.